

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-296401

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

G02B 1/04
B32B 7/02
B32B 27/30
C08F 2/44
C08F 2/50
C08F291/08
C08J 7/18
G02B 1/11
// C08L 33:06

(21)Application number : 2000-109525 (71)Applicant : JSR CORP

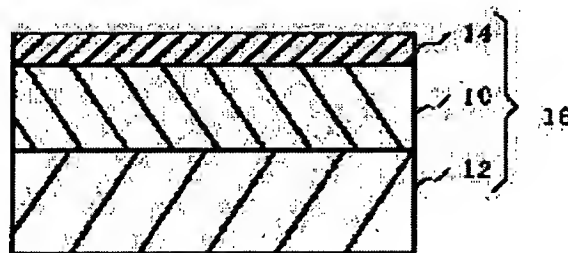
(22)Date of filing : 11.04.2000 (72)Inventor : SUGIYAMA NAOKI
SHIMOMURA HIROMI
NISHIKAWA AKIRA

(54) CURABLE COMPOSITION FOR HIGH REFRACTIVE INDEX FILM, HIGH REFRACTIVE INDEX FILM AND ANTIREFLECTION LAMINATED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition for a high refractive index film which can be photo-cured, a high refractive index film and an antireflection laminated body using the film.

SOLUTION: The curable composition contains (A) metal oxide particles having $\leq 0.1 \mu\text{m}$ average particle diameter, (B) a hydroxyl-containing polymer, (C) a compound having both a functional group capable of reacting with a hydroxyl group and a photopolymerizable functional group and (D) a photopolymerization initiator. The high refractive index film obtained after the curing of the composition has a refractive index of ≥ 1.50 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The hardenability constituent for high refractive-index film which contains a (following A) - (D) component and is characterized by the refractive index after hardening being 1.50 or more.

(A) (Compound D) photopolymerization initiator in which mean particle diameter has simultaneously the metallic-oxide (particle B) hydroxyl-group content polymer (C) hydroxyl group 0.1 micrometers or less, the functional group which can react, and the functional group which can be photopolymerized

[claim 2] (E) The hardenability constituent for high refractive-index film according to claim 1 characterized by containing further an acrylate compound (except for the acrylate compound in the (C) component) as a component.

[Claim 3] (F) The hardenability constituent for high refractive-index film according to claim 1 or 2 characterized by containing a heat acid generator further as a component.

[Claim 4] (G) The hardenability constituent for high refractive-index film given in any 1 term of claims 1-3 characterized by containing further an alcohols solvent and the partially aromatic solvent which consists of ketones as a component.

[Claim 5] The hardenability constituent for high refractive-index film given in any 1 term of claims 1-4 characterized by the photopolymerization initiator of the aforementioned (D) component consisting of combination of an optical radical initiator and a photo-oxide generating agent.

[Claim 6] High refractive-index film which comes to harden the hardenability constituent for high refractive-index film of a publication in any 1 term of claims 1-5.

[Claim 7] The layered product for acid resisting characterized by including the high refractive-index film which comes to harden the hardenability constituent for high refractive-index film of a publication in any 1 term of claims 1-5.

[Claim 8] The layered product for acid resisting according to claim 7 characterized by making the refractive index of the low refractive index film concerned into less than 1.50 value while preparing the low refractive index film which comes to heat-harden in the hardenability constituent for low refractive index films containing following ** component and ** component on said high refractive-index film.

** The heat-curing agent which has the fluorine-containing copolymer ** hydroxyl group which has a hydroxyl group, and the functional group which can react [claim 9] The layered product for acid resisting according to claim 7 or 8 characterized by coming to react in the hardenability constituent for low refractive index films concerned, and said some of high refractive-index film in case heat curing of said hardenability constituent for low refractive index films is carried out.

[Translation done.]



US005800926A

United States Patent [19]

Nogami et al.

[11] Patent Number: 5,800,926
[45] Date of Patent: Sep. 1, 1998

[54] COATING FILM HAVING WATER
REPELLENCY AND LOW REFRACTIVE
INDEX

4,549,003 10/1985 Lim et al. 528/42
4,687,707 8/1987 Matsuo et al. 428/336
5,394,269 2/1995 Takamatsu et al. 427/169

[75] Inventors: Tatsuya Nogami; Takakazu Nakada;
Rie Sakai; Takeshi Hosoya, all of
Funabashi, Japan

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0 471 324 2/1992 European Pat. Off. .
0 543 410 5/1993 European Pat. Off. .
0 657 487 6/1995 European Pat. Off. .
B-3-23493 3/1991 Japan .
A-5-105424 4/1993 Japan .
A-6-157076 6/1994 Japan .

[73] Assignee: Nissan Chemical Industries, Ltd.,
Tokyo, Japan

[21] Appl. No.: 749,558

[22] Filed: Nov. 15, 1996

[30] Foreign Application Priority Data

Dec. 1, 1995 [JP] Japan 7-313999

[51] Int. Cl.⁶ B32B 9/04; C03C 17/02

[52] U.S. Cl. 428/447; 427/168; 427/169;
427/387; 428/429; 428/451; 528/26; 528/26.5;
528/42

[58] Field of Search 428/447, 451.
428/429; 427/162, 168, 169, 384, 385.5,
387; 528/25, 26, 26.5, 29, 32, 38, 39, 42

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,024,306 5/1977 Takamizawa et al. 427/387

Primary Examiner—D. S. Nakarani

Attorney, Agent, or Firm—Oblon, Spivak, McClelland,
Maier & Neustadt, P.C.

[57] ABSTRACT

A coating film having a refractive index of from 1.28 to 1.38 and a contact angle of water of from 90° to 115°, adhered on a substrate surface, and prepared by reacting a particular tetraalkylsilicate, a particular fluorine-containing silicon compound, a particular hydroxy-containing compound, and oxalic acid in a particular range of ratios and in the absence of water, and under further specified reaction conditions.

18 Claims, No Drawings

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent for high refractive-index film, the high refractive-index film, and the layered product for acid resisting. It is related with the layered product for acid resisting excellent in the hardenability constituent for high refractive-index film in which photo-curing is more possible in a detail, the high refractive-index film using it, and acid resistibility.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a formation ingredient of an antireflection film, for example, the heat-curing mold polysiloxane constituent is known, and it is indicated by JP,61-247743,A, JP,6-25599,A, JP,7-331115,A, JP,10-232301,A, etc. However, the antireflection film obtained from this heat-curing mold polysiloxane constituent needed to heat-treat over long duration at the elevated temperature, and the problem that productivity was low or the class of application base material was limited was seen. Moreover, since this heat-curing mold polysiloxane constituent was lacking in preservation stability, it has considered as the 2 acidity-or-alkalinity type which base resin and a curing agent generally separated, and the problem that handling was complicated was seen.

[0003] Then, the optical functionality film which carried out the laminating of the high refractive-index film which made the particle localize in high refractive-index binder resin on a base material, and the low refractive index film which consists of a fluorine system copolymer one by one is proposed as indicated by JP,8-94806,A. The particle layer is made to more specifically lay underground and localize in high refractive-index binder resin by forming beforehand particle layers, such as a metallic-oxide particle 200nm or less, in the process paper, and carrying out the pressure welding of it to the high refractive-index binder resin on a base material, although the high refractive-index film is formed. Moreover, the fluorine content copolymer 100 weight section whose fluorine content rate of coming to carry out copolymerization of the monomer constituent containing 30 - 90 % of the weight of vinylidene fluorides and 5 - 50 % of the weight of hexafluoropropylene about a low refractive index film is 60 - 70 % of the weight, When these total quantities are made into the 100 weight sections with the polymerization nature compound 30 - the 150 weight sections which have an ethylene nature partial saturation radical, the resin constituent which consists of a polymerization initiator of 0.5 - 10 weight section is hardened, and it is considering as the thin film of 200nm or less of thickness.

[0004] However, the optical functionality film indicated by JP,8-94806,A had the complicated production process of the high refractive-index film, and was difficult to create the optical functionality film stabilized as a result. Moreover, in the hardenability constituent for high refractive-index film, since the class of macromolecule object or the class of curing agent to be used were not suitable, the trouble that preservation stability was scarce was seen. Furthermore, the trouble that this optical functionality film does not have the good affinity of a low refractive index film and the high refractive-index film, and acid resistibility was inadequate or it exfoliated easily in the interface of a low refractive index film and the high refractive-index film was seen.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The artificers of this invention found out that the problem mentioned above by mixing and composing the metallic-oxide particle which has specific mean particle diameter in the hardenability constituent for high refractive-index film, a hydroxyl-group content polymer, the compound which has simulataneously a hydroxyl group, the functional group which can react, and the functional group which can be photopolymerized, and a photopolymerization initiator was solvable as a result of inquiring wholeheartedly. Namely, this invention aims at offering the layered product for acid resisting which has the hardenability constituent for high refractive-index film excellent in the photoresist and the high refractive-index film using it, or the outstanding acid resistibility.

[0006]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, a (following A) - (D) component is contained, the hardenability constituent for high refractive-index film characterized by the refractive index after hardening being 1.50 or more is offered, and the problem mentioned above can be solved. (A) (Compound D) photopolymerization initiator in which mean particle diameter has simulataneously the metallic-oxide (particle B) hydroxyl-group content polymer (C) hydroxyl group 0.1 micrometers or less, the functional group which can react, and the functional group which can be photopolymerized -- by constituting in this way, photo-curing of the functional group which the (C) component has and which can be photopolymerized can be carried out promptly. Therefore, the high refractive-index film can be easily formed also to non-thermal-resistance ingredients, such as a plastics base material. Moreover, when it was the high refractive-index film formed in this way, and a low refractive index film is prepared in a front face and the layered product for acid resisting is constituted, the outstanding adhesion force can be acquired between the high refractive-index film and a low refractive index film. That is, the firm adhesion force can be acquired between low refractive index films using the hydroxyl group which the (C) component has, and the functional group which can react.

[0007] Moreover, in constituting the hardenability constituent for high refractive-index film of this invention, it is desirable as a (E) component to contain further an acrylate compound (except for the acrylate compound in the (C) component). Thus, by including an acrylate compound, the mechanical property of the high refractive-index film can be improved, or a photo-curing property can be adjusted.

[0008] Moreover, in constituting the hardenability constituent for high refractive-index film of this invention, it is desirable as a (F) component to contain a heat acid generator further. Thus, by including a heat acid generator, it can heat-treat and the reaction of the (B) component and the (C) component can be advanced.

[0009] Moreover, in constituting the hardenability constituent for high refractive-index film of this invention, it is desirable to contain further an alcohols solvent and the partially aromatic solvent which consists of ketones as a (G) component. Thus, by constituting, the preservation stability of the hardenability constituent for high refractive-index film can be raised, or the high refractive-index film which has uniform thickness can be obtained.

[0010] Moreover, in constituting the hardenability constituent for high refractive-index film of this invention, it is desirable that the photopolymerization initiator of the (D) component consists of combination of an optical radical initiator and a photo-oxide generating agent. Thus, while being able to make the functional group which is contained in the (C) component and which can be photopolymerized react by the optical radical initiator by constituting, the reaction between the hydroxyl group contained in the (C) component, the functional group which can react, and the (B) component can be recommended by the photo-oxide generating agent.

[0011] Moreover, another mode of this invention is a layered product for acid resisting containing the high refractive-index film which comes to carry out photo-curing of either or the high refractive-index film concerned of the hardenability constituent for high refractive-index film mentioned above. Thus, when it combines with a low refractive index film by constituting the layered product for acid resisting containing the high refractive-index film and the high refractive-index film concerned, the outstanding acid resistibility can be obtained. Moreover, since the photo-curing reaction is used for formation of the high refractive-index film, even if it forms a low refractive index film according to heat curing on the

high refractive-index film, heat treatment conditions can be eased as a whole. Therefore, like before, even if it is the case where a comparatively scarce base material is used for thermal resistance, as compared with the case where each formation of the high refractive-index film and a low refractive index film is heat-hardened, the heat deterioration over these base materials can be reduced.

[0012] Moreover, in constituting the layered product for acid resisting of this invention, it is desirable to prepare the low refractive index film which comes to heat-harden in the hardenability constituent for low refractive index films containing following ** component and ** component on the high refractive-index film.

** the curing agent which has the fluorine-containing copolymer ** hydroxyl group which has a hydroxyl group, and the functional group which can react -- the more excellent acid resistibility can be obtained by combining the low refractive index film which has such a refractive index, and the high refractive-index film. Moreover, if it is the low refractive index film which consists of such a constituent, the hydroxyl group which the (C) component which is a constituent of the high refractive-index film has, the functional group which can react, and the fluorine-containing copolymer which has the hydroxyl group of ** component can be made to react. Moreover, the hydroxyl group which the (B) component which is a constituent of the high refractive-index film has similarly, and the hydroxyl group of ** component and the functional group which can react can be made to react. Therefore, since it can be made to react mutually, the firm adhesion force can be acquired between the high refractive-index film and a low refractive index film.

[0013] Moreover, in case heat curing of the hardenability constituent for low refractive index films is carried out in constituting the layered product for acid resisting of this invention, it is desirable to have reacted in the hardenability constituent for low refractive index films concerned and some high refractive-index film. Thus, the hydroxyl group which the (C) component which is a constituent of the high refractive-index film by constituting has and the functional group which can react, ** Since the hydroxyl group which the fluorine-containing copolymer which has the hydroxyl group of a component is made to have reacted, and the (B) component which is a constituent of the high refractive-index film has, and the hydroxyl group of ** component and the functional group which can react are made to have reacted, The firmer adhesion force can be certainly acquired between a low refractive index film and the high refractive-index film.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The gestalt (the 2nd and 3rd operation gestalt) of the operation about the gestalt (1st operation gestalt) of the operation about the hardenability constituent for high refractive-index film of this invention and the layered product for acid resisting is explained concretely. In addition, the 2nd operation gestalt is the layered product 16 for acid resisting which contains the high refractive-index film 10 and a low refractive index film 14 in base material top 12 one by one, as shown in drawing 1 . Moreover, as shown in drawing 2 , the 3rd operation gestalt is the configuration of having made the rebound ace court layer 18 intervening between a base material 12 and the high refractive-index film 20, namely, is the layered product 24 for acid resisting which contains the rebound ace court layer 18, the high refractive-index film 20, and a low refractive index film 22 one by one on a base material 12.

[0015] The 1st operation gestalt of [operation gestalt of ** 1st] this invention has made the refractive index after hardening 1.50 or more values about the hardenability constituent for high refractive-index film which consists of the following (A) - (G) components. In addition, a refractive index means what measured the refractive index of a Na-D line in 25 degrees C here.

(A) (Compound D) photopolymerization (initiator E) acrylate (compound F) heat acid generator (G) organic solvent with which mean particle diameter has simulataneously the metallic-oxide (particle B) hydroxyl-group content polymer (C) hydroxyl group 0.1 micrometers or less, the functional group which can react, and the functional group which can be photopolymerized [0016] (1 It is necessary to make mean particle diameter of a metallic-oxide particle as a (A) component (A) component into the value of 0.1 micrometers or less.) This reason is because it becomes difficult to make homogeneity distribute a metallic-oxide particle in the hardenability constituent for high refractive-index film, and a metallic-

oxide particle becomes easy to sediment and preservation stability is missing, when the mean particle diameter of a metallic-oxide particle exceeds 0.1 micrometers. Furthermore, when the mean particle diameter of a metallic-oxide particle exceeds 0.1 micrometers, it is because the transparency of the antireflection film obtained may fall or turbidity (Haze value) may rise. Therefore, it is more desirable to make mean particle diameter of a metallic-oxide particle into the value of 0.08 micrometers or less, and it is more desirable to consider as the value of 0.05 micrometers or less. In addition, the mean particle diameter of a metallic-oxide particle is the average of the particle size measured by the electron microscope.

[0017] Moreover, the class of metallic-oxide particle which is the (A) component Although it is desirable to determine in consideration of the ease of adjustment of a refractive index, more specifically A zirconium dioxide (ZrO_2 , refractive index 2.05), the tin oxide (SnO_2 , refractive index 2.00), Antimony oxide tin (ATO, refractive index 1.95), titanium oxide (TiO_2 , refractive indexes 2.3-2.7), A zinc oxide (ZnO , refractive index 1.90), indium tin oxide (it ITO(s)) A refractive index 1.95, a selenium dioxide (SeO_2 , refractive index 1.95), antimony oxide (Sb_2O_5 , refractive index 1.71), Kind independent, such as an aluminum oxide (aluminum 2O_3 , refractive index 1.63) and yttrium oxide (Y_2O_3 , refractive index 1.87), or two or more sorts of combination are mentioned. However, since the value of the refractive index after hardening can be easily adjusted to 1.50 or more values by comparatively little addition among these metallic-oxide particles, it is desirable that a refractive index uses 1.90 or more metallic-oxide particles. Although a zirconium dioxide, the tin oxide, antimony oxide tin, titanium oxide, a zinc oxide, indium tin oxide, a selenium dioxide, etc. correspond, since transparency is still higher and there is specifically little coloring nature, a zirconium dioxide and antimony oxide tin are the most desirable.

[0018] Moreover, it is desirable to carry out coupling agent processing of the front face of a metallic-oxide particle. Thus, by carrying out coupling agent processing, the dispersibility of a metallic-oxide particle can be raised and the preservation stability of the hardenability constituent for high refractive-index film can be raised more. Here, as a coupling agent desirable in case coupling agent processing is carried out, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxytitanium, gamma-aminopropyl TORIETOKI sial minium, etc. are mentioned.

[0019] (2) If it is the polymer which has a hydroxyl group in intramolecular as a hydroxyl-group content polymer as a (B) component (B) component, it can be used suitably. More specifically, kind independent, such as polyvinyl-acetal resin (polyvinyl butyral resin, polyvinyl formal resin), polyvinyl alcohol resin, Pori acrylic resin, polyphenol system resin, and phenoxy resin, or two or more sorts of combination are mentioned. However, it excels in the adhesion force and mechanical property over a base material among these hydroxyl-group content polymers, and, moreover, a point with comparatively easy homogeneity distribution of a metallic-oxide particle to polyvinyl butyral resin (denaturation polyvinyl butyral resin is included.) is the most desirable. Moreover, that in which average degree of polymerization is 1,000 or less, and the polyvinyl alcohol unit in a monad is 18 % of the weight or more, and a glass transition point has physical properties 70 degrees C or more also among polyvinyl butyral resin is more desirable.

[0020] Moreover, it is desirable to make the addition of the (B) component into the value of the 1 - 100 weight section within the limits to the metallic-oxide particle 100 weight section of the (A) component. This reason is because the adhesion force over the base material of the high refractive-index film obtained may decline if the addition of the (B) component becomes under 1 weight section, and is because metallic-oxide particle weight may decrease relatively and adjustment of the refractive index of the antireflection film after hardening may become difficult on the other hand, if the addition of the (B) component exceeds the 100 weight sections. Therefore, it is more desirable to make the addition of the (B) component into the value of 3 - 70 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section, and it is still more desirable to consider as the value of 5 - 50 weight section within the limits.

[0021] (3) as a compound (a simultaneous possession compound may be called hereafter) which has simulataneously the hydroxyl group as a (C) component (C) component, the functional group which can

react, and the functional group which can be photopolymerized A hydroxyl group and the functional group which can react (a hydroxyl-group reactivity functional group may be called hereafter) The functional group which can be photopolymerized (a photopolymerization nature functional group may be called hereafter) If it is the compound which it has, respectively, it can be used suitably.

[0022] ** As a hydroxyl-group reactivity functional group which the class (C) component of a functional group has, the amino group, an isocyanate radical, a carboxyl group, an acid-anhydride radical, an aldehyde group, a halogen, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a photopolymerization nature functional group which the (C) component has, an epoxy group, an oxetane radical, a vinyl group, etc. are mentioned similarly, for example. In addition, as for both these functional groups, it is desirable to contain combining a kind independent or two sorts or more, respectively in a compound.

[0023] As an example of an example (C) component, ** t-butylamino ethyl acrylate, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-diethylamino ethyl acrylate, N-meta-chestnut ROKISHI-N and N-dicarboxy methyl-p-phenylene diamine, The condensate of a melamine formaldehyde alkyl monoalcohol (C1-C12) condensate and 2-hydroxyethyl acrylate, 2-[o-(1' methyl propylidene amino) carboxy amino] ethyl acrylate, 2, 3-dibromopropyl acrylate, 2, 3-dibromopropyl methacrylate, Methacryloxyethyl phthalate, an N-meta-chestnut ROKISHI-N-carboxymethyl piperidine, Kind independent, such as 4-methacryloxyethyl trimellitic acid, acryloxyethyl tele phthalate, EO denaturation phthalic-acid acrylate, EO denaturation succinic-acid acrylate, and 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride, or two or more sorts of combination are mentioned. Moreover, since cold cure is possible while the preservation stability which was more excellent in the hardenability constituent for high refractive-index film among the simultaneous possession compounds of these (C) components is acquired, the condensate of a melamine formaldehyde alkyl monoalcohol (C1-C12) condensate and 2-hydroxyethyl acrylate is more desirable. In addition, the condensate of such a melamine formaldehyde alkyl monoalcohol (C1-C12) condensate and 2-hydroxyethyl acrylate can come to hand as trade name NIKARAKKU MX-302 (Made in Sanwa chemical) of marketing etc.

[0024] ** It is desirable to make an addition and the addition of the (C) component into the value of the 10 - 300 weight section within the limits to the metallic-oxide particle 100 weight section of the (A) component. This reason is because it may become inadequate hardening [of the hydroxyl-group content polymer of the (B) component] if the addition of the starting (C) component becomes under 10 weight sections, and is because the refractive index of the high refractive-index film obtained may fall on the other hand if the addition of the (C) component exceeds the 300 weight sections. Therefore, it is more desirable to make the addition of the starting (C) component into the value of the 20 - 200 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section, and it is still more desirable to consider as the value of the 50 - 150 weight section within the limits.

[0025] (4) It is desirable that the following optical radical initiators and a photo-oxide generating agent are included in the photopolymerization initiator as a (D) component (D) component. Moreover, using together is more desirable although these photopolymerization initiators can also be used independently, respectively. This reason is because the functional group contained in the simultaneous possession compound concerned at the time of using a condensate with the simultaneous possession compound which is the (C) component mentioned above, for example, a melamine formaldehyde alkyl monoalcohol (C1-C12) condensate, and 2-hydroxyethyl acrylate can be made to react more by using together an optical radical initiator and a photo-oxide generating agent.

[0026] ** An optical radical initiator light radical initiator is defined as the compound which can generate the radical matter in which photo-curing (bridge formation) is possible by irradiating energy lines, such as light, in the simultaneous possession compound which is the (C) component. As such an optical radical initiator, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, A 2 and 2'-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, xanthone, a fluorene and full -- me -- non, a benzaldehyde, anthraquinone, and a triphenylamine -- A carbazole, 3-methylacetophenone, 4-chlorobenzo phenon, A - dimethoxy benzophenone, and 4 and 4'4, 4'-diamino benzophenone, A Michler's ketone, the benzoyl propyl ether, benzoin ethyl ether, Benzyl dimethyl ketal, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 2-

hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, a thioxan ton, A diethyl thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2-methyl - 1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane-1-ON, 2, 4, 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, Kind independent, such as 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl) butane-1-ON and 1-[4-(2-hydroxy ethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-isobutane-1-ON, or two or more sorts of combination can be mentioned. 2-methyl among these optical radical initiators - 1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane-1-ON, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, and 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone are more desirable. In addition, for example, 2-methyl - 1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane-1-ON can come to hand as commercial trade name IRUGA cure 907 grade, and 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone can come to hand similarly as a commercial trade name IRUGA cure 184 (all are the products made from tiba special tee KEMIKARUZU) etc.

[0027] Moreover, although especially the amount of the optical radical initiator used is not restricted, either, it is desirable to consider as the value of 0.1 - 20 weight section within the limits to the (C) component 100 weight section for example. This reason is because hardening [of the (C) component] may become inadequate, when the amount of the optical radical initiator used becomes under the 0.1 weight section. On the other hand, when the amount of the optical radical initiator used exceeds 20 weight sections, it is because the preservation stability of the hardenability constituent for high refractive-index film may fall. Therefore, it is more desirable to make the amount of the optical radical initiator used into the value of 0.5 - 10 weight section within the limits to the (C) component 100 weight section.

[0028] ** A photo-oxide generating agent and a photo-oxide generating agent are defined as the compound which can emit the acid active substance in which photo-curing (bridge formation) is possible by irradiating energy lines, such as light, in the simultaneous possession compound which is the (C) component. In addition, a photo-oxide generating agent and the optical radical initiator mentioned above can be made to be able to decompose, and the light, ultraviolet rays, infrared radiation, an X-ray, alpha rays, beta rays, a gamma ray, etc. can be mentioned as a light energy line irradiated since an acid active substance and a radical are generated. However, it has fixed energy level and a cure rate is quick, moreover irradiation equipment is comparatively cheap and it is desirable to use ultraviolet rays from a small viewpoint.

[0029] Moreover, the sulfonic-acid derivative (compound of the 2nd group) which has the structure expressed with the onium salt (compound of the 1st group) which has the structure expressed with a general formula (1) as such a photo-oxide generating agent, or a general formula (2) can be mentioned.

[0030]

$[R1aR2bR3cR4dW]+m[MZm+n]-m$ (1)

It is that R1, R2, R3, and R4 are the same or a different organic radical, and a cation is onium ion among [general formula (1), and (a+b+c+d) is [W is S, Se, Te, P As, Sb Bi, O, I, Br, Cl, or -N**N, and / a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and] equal to the valence of W. Moreover, M is the metal or metalloid which constitutes the neutral atom of a halogenide complex $[MXm+n]$, for example, is B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, calcium, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, and Co. Z is a halogen atom or aryl groups, such as F, Cl, and Br, m is the charge of the net of halogenide complex ion, and n is the valence of M.]

[0031] $Qs-[S(=O)_2-R5] t$ (2)

-- for Q, a univalent or divalent organic radical and R5 are [0 or 1, and suffix t of the univalent organic radical of carbon numbers 1-12 and suffix s] 1 or 2 among a general formula (2).]

[0032] As an example of the anion $[MZm+n]$ in a general formula (1), tetrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), hexafluoroantimonate (SbF_6^-), hexafluoroarsenate (AsF_6^-), hexa KURORU antimonate ($SbCl_6^-$), tetraphenyl borate, tetrakis (trifluoro methylphenyl) borate, tetrakis (pentafluoro methylphenyl) borate, etc. are mentioned. Moreover, it is also desirable to use the anion expressed with a general formula $[MZnOH^-]$ instead of the anion $[MZm+n]$ in a general formula (1). Furthermore, the onium salt which has other anions, such as perchloric acid ion (ClO_4^-), trifluoro methansulfonic acid ion ($CF_3SO_3^-$), fluorosulfonic acid ion (FSO_3^-), toluenesulfonic acid ion, a trinitro

benzenesulfonic acid anion, and a trinitro toluenesulfonic acid anion, can also be used.

[0033] Moreover, among the compounds of the 1st group mentioned above, more effective onium salt is aromatic series onium salt, and is the diaryl iodonium salt or thoria reel iodonium salt especially expressed with the following general formula (3) preferably.

[R6-Ar1-I+-Ar2-R7][Y-] (3)

Among [general formula (3), R6 and R7 are univalent organic radicals, and even if they are the same, they may differ, respectively. Either [at least] R6 or R7 The carbon number has four or more alkyl groups, and Ar1 and Ar2 are aromatic series radicals, respectively. you may differ, even if the same, and it is a univalent anion and Y- is an anion chosen from the fluoride anion of periodic table 3 group and five groups or ClO4-, and CF3-SO3-.]

[0034] As such a diaryl iodonium salt Concretely Phenyliodonium (4-n-DESHIROKISHI phenyl) hexafluoroantimonate, [4-(2-hydroxy-n-TETORADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium hexafluoroantimonate, [4-(2-hydroxy-n-TETORADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium trifluoro sulfonate, [4-(2-hydroxy-n-TETORADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium hexafluorophosphate, [4-(2-hydroxy-n-TETORADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium hexafluoroantimonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium hexafluorophosphate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoro sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium tetrafluoroborate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium hexafluoroantimonate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium tetrafluoroborate, bis(dodecyl phenyl) iodonium hexafluorophosphate, Kinds, such as bis(dodecyl phenyl) iodonium trifluoromethylsulfonate, or two sorts or more of combination can be mentioned. In addition, for example, bis(4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoro sulfonate can come to hand as a commercial trade name IBCF (Made in Sanwa chemical) etc.

[0035] Moreover, if the example of a sulfonic-acid derivative expressed with a general formula (2) among the compounds of the 2nd group of a photo-oxide generating agent is shown, the sulfonate of disulfon, disulfo nil diazomethanes, disulfo nil methane, sulfonyl benzoyl methane, imide sulfonate, benzoin sulfonate, and 1-oxy--2-hydroxy-3-propyl alcohol, pyrogallol tris RUHONETO, and benzyl sulfonate can be mentioned. Moreover, in a general formula (2), it is imide sulfonate more preferably and is a trifluoromethylsulfonate derivative among imide sulfonate still more preferably.

[0036] When the example of such sulfonate is given, moreover, diphenyl disulfon, JITOSHIRU disulfon, bis(phenyl sulfonyl) diazomethane, bis(KURORU phenyl sulfonyl) diazomethane, Bis(xylyl sulfonyl) diazomethane, phenyl sulfonyl benzoyl diazomethane, Bis(cyclohexyl sulfonyl) methane, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide methylsulfonate, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide tosyl sulfonate, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide trifluoromethylsulfonate, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide camphor sulfonate, succinimid phenyl sulfonate, Succinimid tosyl sulfonate, succinimid trifluoromethylsulfonate, Succinimid camphor sulfonate, phthalic imide trifluoro sulfonate, Cis--5-norbornene - and -2, 3-dicarboxylic acid imide trifluoromethylsulfonate, Benzoin tosylate, 1, 2-diphenyl-2-hydroxypropyl tosylate, 1, 2-JI (4-methyl mercapto phenyl)-2-hydroxypropyl tosylate, Pyrogallol methylsulfonate, pyrogallol ethyl sulfonate, 2, 6-dinitro phenylmethyl tosylate, alt.-nitrophenyl methyl tosylate, and Para-nitrophenyl tosylate can be mentioned.

[0037] Moreover, although it is not restricted, when the sum total of the (B) component and the (C) component is made into the 100 weight sections, it is desirable [especially the addition of a photo-oxide generating agent] to consider as the value of 0.1 - 15 weight section within the limits. This reason is because the photoresist between the (B) component and the (C) component falls and sufficient degree of hardness may not be obtained, when the addition of a photo-oxide generating agent becomes under the 0.1 weight section. It is because the weatherability and thermal resistance of a hardened material which are obtained may fall on the other hand if the addition of a photo-oxide generating agent exceeds 15 weight sections. Therefore, since the balance of a photoresist, the weatherability of the hardened material obtained, etc. becomes fitness more, when the sum total of the (B) component and the (C) component is made into the 100 weight sections for the addition of a photo-oxide generating agent, it is more desirable to consider as the value of 1 - 10 weight section within the limits.

[0038] (5) The acrylate compounds as a (E) component ** class (E) component are acrylate (meta)

compounds other than the acrylate compound in the (C) component, and are compounds which contain at least one acryloyl (meta) radical in intramolecular. Therefore, although especially the class is not restricted, it is a monofunctional (meta) acrylate compound and a polyfunctional (meta) acrylate compound, or one of acrylate (meta) compounds, for example. The reactivity of a hardenability resin constituent can be raised by adding a polyfunctional (meta) acrylate compound especially.

[0039] As a monofunctional (meta) acrylate compound, among such (E) components Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, Isopropyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, Isobutyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, Pentyl (meta) acrylate, amyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, heptyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, Iso octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Nonyl (meta) acrylate, DESHIRU (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, Undecyl (meta) acrylate, dodecyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as isostearyl (meta) acrylate; Hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as hydroxypropyl (meta) acrylate and hydroxy butyl (meta) acrylate; Phenoxy ethyl (meta) acrylate, Phenoxy alkyl (meta) acrylate, such as 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate; Methoxy ethyl (meta) acrylate, Ethoxyethyl (meta) acrylate, propoxy ethyl (meta) acrylate, Alkoxy alkyl (meta) acrylate, such as butoxy ethyl (meta) acrylate and methoxy butyl (meta) acrylate; Polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Ethoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Polyethylene-glycol (meta) acrylate, such as phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate and nonyl phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate; Polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Methoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, ethoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, Polypropylene-glycol (meta) acrylate, such as nonyl phenoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate; Cyclohexyl (meta) acrylate, 4-butyl cyclohexyl (meta) acrylate, dicyclopentanyl(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, Bornyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Cycloalkyl (meta) acrylate, such as tricyclo deca nil (meta) acrylate; kind independent, such as benzyl (meta) acrylate and tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, or two or more sorts of combination are mentioned.

[0040] moreover, as a polyfunctional (meta) acrylate compound, among the acrylate compounds of the (E) component Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, Alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate, such as neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate; TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylol propane trihydroxy ECHIRUTORI (meta) acrylate, Ditrimeethylol propane tetrapod (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, The Pori (meta) acrylate of polyhydric alcohol, such as hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate; Iso SHIANURETOTORI (meta) acrylate, Tris (2-hydroxyethyl) iso SHIANURETOJI (meta) acrylate, Tris.Iso SHIANURETOTORI (2-hydroxyethyl) (Meta) Pori (meta) acrylate [of isocyanurate, such as acrylate,]; -- Pori (meta) acrylate [of cycloalkanes, such as tricyclodecane diyl JIMECHIRUJI (meta) acrylate,]; -- the di(meth)acrylate of the ethyleneoxide adduct of bisphenol A -- The di(meth)acrylate of the propylene oxide adduct of bisphenol A, The di(meth)acrylate of the alkylene oxide adduct of bisphenol A, The di(meth)acrylate of the ethyleneoxide adduct of hydrogenation bisphenol A, The di(meth)acrylate of the propylene oxide adduct of hydrogenation bisphenol A, The di(meth)acrylate of the alkylene oxide adduct of hydrogenation bisphenol A, The acrylate (meta) derivatives of bisphenol A, such as acrylate obtained from bisphenol A diglycidyl ether and an acrylic acid (meta) (meta); 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, and 6-octafluoro OKUTANJI (meta) acrylate, 3-(2-perfluoro hexyl) ethoxy -1, 2-JI (meta) acryloyl propane, Kind independent, such as fluorine-containing (meta) acrylate, such as the N-n-propyl - N-2 and 3-JI (meta) acryloyl propyl perfluoro octyl sulfonamide, or two or more sorts of combination are mentioned. Dipentaerythritol hexaacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, and especially trimethylolpropane triacrylate are desirable among these polyfunctional (meta) acrylate compounds. It is because it excels also especially about compatibility with the (B) component or the (C) component while it is excellent in especially the photoresist, if this reason is these polyfunctional (meta) acrylate

compounds.

[0041] ** Although not restricted about an addition and especially the addition of the (E) component, either, it is desirable to consider as the value of per (A) component 100 weight section and the 0.01 - 1,000 weight section within the limits for example. This reason is because the reactivity of the hardenability constituent for high refractive-index film may fall if the addition of the starting (E) component becomes under the 0.01 weight section, and when the addition of the starting (E) component exceeds the 1,000 weight sections, it is because the preservation stability of the hardenability constituent for high refractive-index film may fall. Therefore, since it can be made to react to homogeneity by restricting the addition of the (E) component to such range, the abrasion-proof nature of the hardened material obtained, solvent resistance, transparency, etc. become still better. Therefore, since the balance of the reactivity of the hardenability constituent for high refractive-index film and preservation stability becomes better, it is more desirable to make the addition of the (E) component into the value of per (A) component 100 weight section and the 0.1 - 300 weight section within the limits, and it is still more desirable to consider as the value of the 1 - 200 weight section within the limits.

[0042] (6) As a heat acid generator as a (F) component ** class (F) component, kind independent, such as an aliphatic series sulfonic acid, an aliphatic series sulfonate, aliphatic carboxylic acid, aliphatic series carboxylate, an aromatic series sulfonic acid, an aromatic series sulfonate, aromatic carboxylic acid, aromatic series carboxylate, a metal salt, and phosphoric ester, or two or more sorts of combination are mentioned. However, the point which can raise a cure rate more among these heat acid generators to an aromatic series sulfonic acid is more desirable. In addition, as such an aromatic series sulfonic acid, it can obtain as a commercial trade name catalyst 4050 (product made from Mitsui SAITEKKU) etc.

[0043] ** Although not restricted about an addition and especially the addition of the heat acid generator of the (F) component, either, when the sum total of the (B) component and the (C) component is made into the 100 weight sections, it is desirable to make the addition of the heat acid generator concerned into the value of 0.1 - 30 weight section within the limits. This reason is because the addition effectiveness of a heat acid generator may not be discovered if an addition becomes under the 0.1 weight section, and on the other hand, when 30 weight sections are exceeded, it is because the preservation stability of the hardenability constituent for high refractive-index film may fall. Therefore, it is more desirable to make the addition of this heat acid generator into the value of 0.5 - 20 weight section within the limits, and it is still more desirable to consider as the value of 1 - 10 weight section within the limits.

[0044] (7) It is desirable to add the organic solvent as a (G) component in a (G) component ** class and the hardenability constituent for high refractive-index film. Thus, while raising the preservation stability of the hardenability constituent for high refractive-index film by adding an organic solvent, the high refractive-index film as a thin film can be formed in uniform thickness. As such a (G) component, kind independent, such as methyl isobutyl ketone, a methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, t-butanol, and isopropanol, or two or more sorts of combination are mentioned. Moreover, it becomes that in which the spreading nature of the hardenability constituent for high refractive-index film became good, and the acid resistibility and transparency of the high refractive-index film obtained were excellent by using an alcohols solvent and the partially aromatic solvent which consists of ketones as a (G) component.

[0045] ** Although not restricted about an addition and especially the addition of the (G) component, either, it is desirable to make the addition of the organic solvent concerned into the value of the 50 - 20,000 weight section within the limits to the metallic-oxide particle 100 weight section of the (A) component. This reason is because the viscosity control of the hardenability constituent for high refractive-index film may become difficult if the addition of the (G) component becomes under 50 weight sections, and is because the preservation stability of the hardenability constituent for high refractive-index film falls, or viscosity falls too much and handling may become difficult on the other hand, if the addition of the (F) component exceeds the 20,000 weight sections. Therefore, it is more desirable to make the addition of the (G) component into the value of the 100 - 10,000 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section, and it is still more desirable to consider as the value of the 200 - 5,000 weight section within the limits.

[0046] (8) It is desirable to also make the hardenability constituent for additive high refractive-index film contain further additives, such as a photosensitizer, polymerization inhibitor, a polymerization initiation assistant, a leveling agent, a wettability amelioration agent, a surfactant, a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, an antistatic agent, a silane coupling agent, an inorganic bulking agent, a pigment, and a color, in the range which does not spoil the object or effectiveness of this invention.

[0047] (9) It is necessary to make the refractive index, i.e., the refractive index of the high refractive-index film, after forming the hardening film from the hardenability constituent for refractive-index high refractive-index film into 1.50 or more values. This reason is because the acid-resisting effectiveness may fall remarkably, when the refractive index of the high refractive-index film became less than 1.50 and it combines with a low refractive index film. Therefore, it is more desirable to make the refractive index of the high refractive-index film into the value of 1.55-2.20 within the limits. That is, when the refractive index after hardening of the hardenability constituent for high refractive-index film exceeds 2.20, it is because the class of usable ingredient may be restricted too much. In addition, when preparing the two or more layers high refractive-index film, as for other high refractive-index film, you may have less than 1.50 value in that case that what is necessary is just to have the value of the refractive index within the limits which at least one of layers [them] mentioned above therefore.

[0048] The 2nd operation gestalt of [operation gestalt of ** 2nd] this invention is the layered product 16 for acid resisting which contains the high refractive-index film 10 obtained from the hardenability constituent for high refractive-index film by base material top 12, and the low refractive index film 14 obtained from the hardenability constituent for low refractive index films one by one, as shown in drawing 1. In addition, in the example of this layered product 16 for acid resisting, a rebound ace court layer is not prepared but high refractive-index film 10 the very thing has the function of a rebound ace court layer. Therefore, the configuration of the layered product 16 for acid resisting becomes simple, and, moreover, the layered product 16 for acid resisting can be formed with a sufficient precision. Hereafter, the 2nd operation gestalt is explained concretely.

[0049] (1) the hardenability constituent for high refractive-index film used for the operation gestalt of the hardenability constituent 2nd for high refractive-index film -- and -- and the refractive index in the obtained high refractive-index film etc. is the same as that of the content of the 1st operation gestalt. Therefore, concrete explanation here is omitted.

[0050] (2) The hardenability constituent for low refractive index films for forming the hardenability constituent for low refractive index films and a low refractive index film consists of heat-curing agents which have the fluorine-containing copolymer ** hydroxyl group which has ** hydroxyl group, and the functional group which can react, and has made the refractive index after hardening less than 1.50 value further preferably, including a ** heat acid generator ** organic solvent.

[0051] ** If it is the fluorine-containing copolymer which has a hydroxyl group in intramolecular as a fluorine-containing copolymer which has the fluorine-containing copolymer hydroxyl group which has a hydroxyl group, it can be used suitably. More specifically, the monomer (a component) containing a fluorine atom and the monomer (b component) containing a hydroxyl group or an epoxy group can be copolymerized and obtained. Moreover, it is desirable to add ethylenic unsaturated monomers other than a component and b component (c component) if needed. As a monomer containing the fluorine atom, which is a component, kind independent, such as tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, vinylidene fluoride, chlorotrifluoroethylene, trifluoro ethylene, tetrafluoroethylene, vinyl ether (fluoro alkyl), vinyl ether (fluoro alkoxy alkyl), perfluoro (alkyl vinyl ether), perfluoro (alkoxy vinyl ether), and fluorine content (meta) acrylic ester, or two or more sorts of combination are mentioned. In addition, although especially the loadings of a component in the fluorine-containing copolymer which has a hydroxyl group are not restricted, it is desirable that it is 10-99-mol% of value within the limits, and they are 15-97-mol% of value within the limits more preferably, for example.

[0052] Moreover, as a monomer containing the hydroxyl group or epoxy group which is b component, kind independent, such as hydroxyethyl vinyl ether, hydroxypropyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, hydroxy pentyl vinyl ether, hydroxy hexyl vinyl ether, the hydroxyethyl allyl compound ether, the

hydroxy butyl allyl compound ether, glycerol monoallyl ether, allyl alcohol, and hydroxyethyl (meta) acrylic ester, or two or more sorts of combination are mentioned. In addition, although especially the loadings of b component in the fluorine-containing copolymer which has a hydroxyl group are not restricted, it is desirable that it is 1-20-mol% of value within the limits, and they are 3-15-mol% of value within the limits more preferably, for example.

[0053] Next, the polymerization degree of the fluorine-containing copolymer which has a hydroxyl group is explained. Although it is desirable to set in consideration of the mechanical strength and spreading nature of a low refractive index film as for this polymerization degree, it is desirable to, make intrinsic viscosity (a N,N-dimethylacetamide solvent activity, measurement temperature of 25 degrees C) into the value of 0.05 - 2.0 dl/g within the limits for example, and it is more desirable to consider as the value of 0.1 - 1.5 dl/g within the limits. This reason is because the outstanding mechanical strength and spreading nature can be obtained in a low refractive index film by making intrinsic viscosity into the value of such within the limits. In addition, especially about the polymerization method for obtaining such intrinsic viscosity, it is not restricted and the solution polymerization method using a radical polymerization initiator, a suspension-polymerization method, an emulsion-polymerization method, a bulk-polymerization method, etc. can be adopted.

[0054] ** It is desirable to use for intramolecular the melamine compound which has a methylol radical and an alkoxy ** methyl group, or two or more either as a heat-curing agent (for a heat-curing agent to only be called hereafter) which has a hydroxyl group, the heat-curing agent hydroxyl group which has the functional group which can react, and the functional group which can react. More specifically, kind independent, such as a melamine compound, a urea compound, a guanamine compound, a phenolic compound, an epoxy compound, an isocyanate compound, and polybasic acid, or two or more sorts of combination are mentioned. However, while excelling in preservation stability comparatively among these heat-curing agents, the melamine compound which has a methylol radical and an alkoxy ** methyl group, or two or more either in intramolecular from the point in which cold cure is comparatively possible is the most desirable. Moreover, methylation melamine compounds, such as a hexa methyl ether-ized methylol melamine compound, a hexa butyl ether-ized methylol melamine compound, a methylbutyl mixed ether-ized methylol melamine compound, a methyl ether-ized methylol melamine compound, and a butyl ether-ized methylol melamine compound, are more desirable also among these melamine compounds. In addition, it is also desirable to use the compound which has simulataneously the hydroxyl group in the hardenability constituent for high refractive-index film, the functional group which can react, and the functional group which can be photopolymerized as this heat-curing agent. Thus, in the hardenability constituent for low refractive index films, by using the hardenability constituent for high refractive-index film, and a compound of the same kind, the affinity of the high refractive-index film after formation and a low refractive index film becomes better, and the acid resistibility and the adhesion force which it excelled further can be acquired. Moreover, it is desirable to make the addition of a heat-curing agent into the value of 1 - 70 weight section within the limits to the fluorine-containing copolymer 100 weight section which has a hydroxyl group. This reason is because it may become inadequate if it becomes under 1 weight section hardening [which has a hydroxyl group / of a fluorine-containing copolymer] the addition of this heat-curing agent, and on the other hand, when 70 weight sections are exceeded, it is because the preservation stability of the hardenability constituent for low refractive index films may fall.

[0055] ** Although it can be suitably used as a heat acid generator heat acid generator if the reaction between a hydroxyl-group content polymer and a heat-curing agent is promoted, it is desirable to use the heat acid generator in the hardenability constituent for high refractive-index film and the same heat acid generator.

[0056] Moreover, although there is nothing what is restricted also especially about the addition of a heat acid generator, when the total quantity of the fluorine-containing copolymer which has ** hydroxyl group mentioned above, and the heat-curing agent which has ** hydroxyl group and the functional group which can react is made into the 100 weight sections, it is desirable to make the addition of the heat acid generator concerned into the value of 0.1 - 30 weight section within the limits. This reason is

because the addition effectiveness of a heat acid generator may not be discovered if an addition becomes under the 0.1 weight section, and on the other hand, when 30 weight sections are exceeded, it is because the preservation stability of the hardenability constituent for low refractive index films may fall.

Therefore, it is more desirable to make the addition of this heat acid generator into the value of 0.5 - 20 weight section within the limits, and it is still more desirable to consider as the value of 1 - 10 weight section within the limits.

[0057] ** It is desirable to use the class same as an organic solvent used for the hardenability constituent for organic solvent low refractive index films as the organic solvent in the hardenability constituent for high refractive-index film. Moreover, it is desirable to make the addition of an organic solvent into the value of the 100 - 10,000 weight section within the limits to the fluorine-containing copolymer 100 weight section which has a hydroxyl group. This reason is because it may become difficult to form the low refractive index film which has uniform thickness if the addition of this organic solvent becomes under the 100 weight sections, and on the other hand, when the 10,000 weight sections are exceeded, it is because the preservation stability of the hardenability constituent for low refractive index films may fall.

[0058] (3) Although the acid-resisting effectiveness which was excellent when it combined with the high refractive-index film is acquired so that it is low, as for the value (the refractive index of a Na-D line, measurement temperature of 25 degrees C) of the refractive index in the refractive-index low refractive index film of a low refractive index film, considering as less than 1.50 value is more desirable. This reason is because the acid-resisting effectiveness may fall remarkably, when the refractive index exceeded 1.50 and it combines with the high refractive-index film. Therefore, it is making the refractive index of a low refractive index film into the value of 1.25-1.45 within the limits more preferably, and it is still more desirable to consider as the value of 1.30-1.42 within the limits. In addition, if the refractive index of a low refractive index film becomes less than 1.25, the class of usable ingredient may be restricted too much. Moreover, when preparing two or more low refractive index films, other low refractive index films may exceed 1.50 that what is necessary is just to have the value of the refractive index within the limits which at least one of layers [them] mentioned above therefore.

[0059] Moreover, since the more excellent acid-resisting effectiveness is acquired when preparing a low refractive index film, it is desirable to make the refractive-index difference between high refractive-index film into 0.05 or more values. This reason is because the synergistic effect in these antireflection film layers is not acquired but the acid-resisting effectiveness may fall on the contrary, when the refractive-index difference between a low refractive index film and the high refractive-index film becomes less than 0.05 value. Therefore, it is more desirable to make the refractive-index difference between a low refractive index film and the high refractive-index film into the value of 0.10-0.50 within the limits, and it is still more desirable to consider as the value of 0.15-0.50 within the limits.

[0060] (4) Although especially the thickness of the high refractive-index film is not probably restricted in thickness, it is desirable that it is a value within the limits of 50-30,000nm for example. When the thickness of the high refractive-index film was set to less than 50nm and it combines with a low refractive index film, this reason is because the adhesion force over the acid-resisting effectiveness or a base material may decline, and when thickness exceeds 30,000nm, on the other hand, it is because an optical interference may arise and the acid-resisting effectiveness may fall to reverse. Therefore, it is more desirable to make thickness of the high refractive-index film into the value within the limits of 50-1,000nm, and it is still more desirable to consider as the value within the limits which are 60-500nm. Moreover, what is necessary is just to let the total thickness be a value within the limits of 50-30,000nm, in preparing the two or more layers high refractive-index film and considering as multilayer structure, in order to obtain higher acid resistibility. In addition, when preparing a rebound ace court layer between the high refractive-index film and a base material, thickness of the high refractive-index film can be made into the value within the limits of 50-300nm.

[0061] Moreover, although not restricted especially about the thickness of a low refractive index film, either, it is desirable that it is a value within the limits of 50-300nm for example. This reason is because the adhesion force over the high refractive-index film as a substrate may decline if the thickness of a low

refractive index film is set to less than 50nm, and is because an optical interference may arise and the acid-resisting effectiveness may fall on the other hand, if thickness exceeds 300nm. Therefore, it is more desirable to make thickness of a low refractive index film into the value within the limits of 50-250nm, and it is still more desirable to consider as the value within the limits which are 60-200nm. In addition, what is necessary is just to let the total thickness be a value within the limits of 50-300nm, in preparing a two or more layers low refractive index film and considering as multilayer structure, in order to obtain higher acid resistibility.

[0062] (5) Explain the base material for preparing a rebound ace court layer etc. a base material next the high refractive-index film, or if needed. Although especially the class of base material which prepares this high refractive-index film etc. is not restricted, it can mention the base material which consists of glass, polycarbonate system resin, polyester system resin, acrylic resin, thoria cetyl acetate resin (TAC), norbornene system resin, etc., for example. By considering as the layered product for acid resisting containing these base materials, the outstanding acid-resisting effectiveness can be acquired in the field of the invention of extensive antireflection films, such as a light filter in the lens section of a camera, the screen-display section of television (CRT), or a liquid crystal display. In addition, in this invention, since not heat curing but the photo-curing reaction is used in case the high refractive-index film etc. is prepared, a comparatively scarce base material can be used for thermal resistance. Therefore, as a base material, when for example, acrylic resin, thoria cetyl acetate resin (TAC), etc. are used, the effectiveness can be demonstrated notably.

[0063] (6) When forming the high refractive-index film and a low refractive index film, respectively from the hardenability constituent for formation approach 1** spreading high refractive-index film, or the hardenability constituent for low refractive index films, it is desirable to apply these to a base material (application member) (coating). Especially as such a coating approach, although not restricted, approaches, such as a dipping method, a spray method, the bar coat method, the roll coat method, a spin coat method, the curtain coat method, gravure, the silk screen method, or the ink jet method, can be used, for example.

[0064] ** In forming the layered product for acid resisting of the high refractive-index film and the 2nd operation gestalt, about the high refractive-index film, photo-curing of the hardenability constituent for high refractive-index film will be carried out, and it will be formed. In this case, it is desirable to make 0.001-10J/into the optical exposure conditions of 2 cm using black lights (metal halide lamp etc.). This reason is because production time does not become long too much, while the high refractive-index film hardened enough will be obtained, if it is such exposure conditions. Therefore, it is more desirable to make optical exposure conditions into 0.01 - 5 J/cm², and it is still more desirable to consider as 0.1 - 3 J/cm².

[0065] ** In forming the layered product for acid resisting of a low refractive index film and the 2nd operation gestalt, on the high refractive-index film, it will heat-harden and the hardenability constituent for low refractive index films will be formed about a low refractive index film. In this case, it is desirable to heat for 1 - 180 minutes at 30-120 degrees C. This reason is because the layered product for acid resisting which was more efficiently excellent in acid resistibility can be obtained, without damaging a base material and the antireflection film formed, if it is such heating conditions. Therefore, as heating conditions, it is 50-100 degrees C, and heating for 2 - 120 minutes is more desirable, it is 60-90 degrees C, and heating for 5 - 60 minutes is still more desirable.

[0066]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained to a detail, the range of this invention is not limited to the publication of these examples. Moreover, among an example, especially, the loadings of each component mean the weight section, as long as it is unstated.

[0067] [Example 1]

(1) In the container with the preparation agitator of the hardenability constituent for high refractive-index film, the following constituents (A), (B), and (G1) (G2) after holding, mixed distribution was carried out at homogeneity and the solvent distributed ATO particle (33 % of the weight of solid content concentration) 150 weight section was prepared.

(A): The tin oxide particle which carried out the antimony dope (AT the mean particle diameter of 20nm, and the following) O particle 35 Weight (Sections B):DENKA butyral #2000-L (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make -- polyvinyl) butyral resin, average degree of polymerization 300 [about], the polyvinyl ARUKO 15 weight section in a monad (G1): Methyl isobutyl ketone The RU unit of 21 % of the weight or more, glass transition temperature of 71 degrees C (it is hereafter written as MIBK.)

60 weight sections (G2): t-butanol 40 weight sections [0068] Subsequently, stirring the inside of a container, the following constituents (C) and (D) were added, it stirred for 60 more minutes, and the hardenability constituent for high refractive-index film (high-concentration article: A type) of viscosity 10 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 50 % of the weight of solid content concentration was obtained. (C): NIKARAKKU MX302 (condensate of Made in Sanwa chemical, a melamine Holum A1 DEHIDO alkyl monoalcohol (C1-C12) condensate, and 2-hydronalium KISHIE chill acrylate) 45 weight sections (D): IRUGA cure 907 (the product made from tiba special tee KEMIKARUZU, optical RAJI cull initiator) Five weight sections [0069] Subsequently, after teaching further the t-butanol 420 weight section and the MIBK630 weight section, having taught the obtained hardenability constituent (A type) 200 weight section for high refractive-index film in the container with an agitator, and stirring it, it stirred for 10 minutes and the hardenability constituent for high refractive-index film (low-concentration article: B type) of viscosity 2 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 8.0 % of the weight of solid content concentration was obtained.

[0070] (2) the following criteria estimated the preservation stability of the hardenability constituent for preservation stability assessment profit **** quantity refractive-index film of the hardenability constituent for high refractive-index film (A and B type), respectively. The obtained result is shown in a table 1.

O: also after putting the hardenability constituent for high refractive-index film for 30 days at a room temperature, sedimentation of a metallic-oxide particle is not observed and photo-curing of it can be carried out by metal halide lamp (product made from Eye Graphics), and optical exposure condition 0.5 J/cm2.

**: Although slight sedimentation of a metallic-oxide particle is observed after putting the hardenability constituent for high refractive-index film for 30 days at a room temperature, photo-curing can be carried out on the above-mentioned exposure conditions.

x: After putting the hardenability constituent for high refractive-index film for 30 days at a room temperature, remarkable sedimentation of a metallic-oxide particle is observed. Or photo-curing cannot be carried out on the above-mentioned exposure conditions.

[0071] (3) viewing estimated the spreading nature of the hardenability constituent for spreading nature assessment profit **** quantity refractive-index film of the hardenability constituent for high refractive-index film (A and B type) on the following criteria, respectively. The obtained result is shown in a table 1.

O: coating of the hardenability constituent for high refractive-index film can be carried out to uniform thickness using wire bar coater (#3).

**: Coating of the hardenability constituent for high refractive-index film can be carried out to almost uniform thickness using wire bar coater (#3).

x: Coating of the hardenability constituent for high refractive-index film cannot be carried out to uniform thickness using wire bar coater (#3).

[0072] (4) using the spin coater (for [rotational frequency 1,000rpm] 20 seconds), coating of the hardenability constituent for refractometry profit **** quantity refractive-index film of the hardenability constituent for high refractive-index film (B type) was carried out on the silicon wafer, it was air-dried for 5 minutes at the room temperature, and the paint film was formed. Subsequently, using the above-mentioned metal halide lamp, photo-curing of the paint film was carried out on the optical exposure conditions of 0.5 J/cm2, and the high refractive-index film with a thickness of 0.3 micrometers was formed. the refractive index of the Na-D line in the obtained high refractive-index film -- conditions with a measurement temperature of 25 degrees C -- a spectrum -- it measured using the ellipsometer. The

obtained result is shown in a table 1. In addition, the refractive index of an A type constituent presupposed that it is the same as the B type refractive index of this presentation.

[0073] (5) After having taught 500g of ethyl acetate, ethyl-vinyl-ether (EVE) 57.2g, hydroxy butyl vinyl ether (HBVE) 10.2g, and 3g of lauroyl peroxide after nitrogen gas fully permuted the inside of the autoclave made from stainless steel with an electromagnetic-mixing machine of preparation content volume 1.5L of the hardenability constituent for low refractive index films, and cooling to -50 degrees C with a dry ice-methanol, nitrogen gas removed the oxygen in a system again. Subsequently, hexafluoropropylene (HFP) 146g was taught and temperature up was started. The pressure in the event of the temperature in an autoclave amounting to 60 degrees C showed 5.2×10^5 Pa. Then, the reaction was continued under 20-hour stirring at 60 degrees C, when the pressure fell to 1.5×10^5 Pa, water cooling of the autoclave was carried out, and the reaction was stopped. After reaching a room temperature, the unconverted-gas monomer was emitted, the autoclave was opened and the polymer solution whose solid content concentration is 28.1 % of the weight was obtained. After throwing this polymer solution into the methanol and depositing a polymer, the methanol washed the polymer further and the fluorine-containing copolymer which performs a vacuum drying at 50 degrees C, and has a 193g hydroxyl group was obtained.

[0074] About the fluorine-containing copolymer which has the obtained hydroxyl group, intrinsic viscosity (a N,N-dimethylacetamide solvent activity, measurement temperature of 25 degrees C) is 0.26 dl/g, and glass transition temperature (inside of a part for /and the DSC measurement and programming-rate nitrogen air current of 5 degrees C) was 20 degrees C, and a fluorine content (the alizarin complexone method) is 53.4 % of the weight, and it checked that hydroxyl values (acetyl value method using an acetic anhydride) were 27.1 mgKOH/g.

[0075] Subsequently, the fluorine-containing copolymer and Cymel 303 which have a hydroxyl group were made to react on 100 degrees C and the conditions of 5 hours, adding, respectively and stirring the fluorine-containing copolymer 100 weight section which has a hydroxyl group, the Cymel 303 (product [made from Mitsui SAITEKKU], alkoxy ** methyl melamine compound) 10 weight section, and the MIBK900 weight section in a container with an agitator. Subsequently, as a heat acid generator, the catalyst 4050 (product [made from Mitsui SAITEKKU], 32% of solid content concentration) 2 weight section was added further, it stirred for 10 minutes, and the hardenability constituent for low refractive index films of viscosity 2 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) was obtained.

[0076] In addition, the refractive index of the obtained hardenability constituent for low refractive index films was measured like the hardenability constituent for high refractive-index film. That is, using the spin coater (for [rotational frequency 1,000rpm] 20 seconds), coating of the hardenability constituent for low refractive index films was carried out on the silicon wafer, it was air-dried for 5 minutes at the room temperature, and the paint film was formed. Subsequently, using the above-mentioned metal halide lamp, photo-curing of the paint film was carried out on the optical exposure conditions of 0.5 J/cm², and the low refractive index film with a thickness of 0.3 micrometers was formed. the refractive index of the Na-D line in the obtained low refractive index film -- conditions with a measurement temperature of 25 degrees C -- a spectrum -- it measured using the ellipsometer. The obtained result is shown in a table 1.

[0077] (6) using wire bar coater (#12), coating of the hardenability constituent for formation profit **** quantity refractive-index film of the layered product for acid resisting (A type) was carried out on the poly methacrylic styrene plate (2mm in thickness, Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make), it was air-dried for 5 minutes at the room temperature, and the paint film was formed. Subsequently, using the above-mentioned metal halide lamp, photo-curing of the 0.5J /of the paint films was carried out on the optical exposure conditions of 2 cm, and the high refractive-index film (A type) with a thickness of 5 micrometers was formed. Moreover, using wire bar coater (#3), coating of the obtained hardenability constituent for high refractive-index film (B type) was carried out on the poly methacrylic styrene plate, it was air-dried for 5 minutes at the room temperature, and the paint film was formed. Subsequently, using the above-mentioned metal halide lamp, photo-curing of the 0.5J /of the paint films was carried out on the optical exposure conditions of 2 cm, and the high refractive-index film (B type) with a

thickness of 0.3 micrometers was formed.

[0078] Subsequently, the hardenability constituent for low refractive index films was used on each high refractive-index film (A and B type), coating of the wire bar coater (#3) was carried out, it was air-dry for 5 minutes at the room temperature, and the paint film was formed. Subsequently, the case where heated on 85 degrees C and the conditions for 60 minutes using oven, made into the layered product for acid resisting (I type) the case where hardening formation of the low refractive index film with a thickness of 110nm was carried out on the high refractive-index film on a substrate (A type), and hardening formation of the low refractive index film with a thickness of 110nm was carried out on the high refractive-index film on a substrate (B type) was made into the layered product for acid resisting (II type). That is, the layered product for acid resisting which uses the hardenability constituent for high refractive-index film as a rebound ace court is I type, and the layered product for acid resisting which uses the hardenability constituent for high refractive-index film as an optical thin film is II type.

[0079] (7) it depended on the measuring method shown below, and the acid resistibility in the layered product for assessment profit **** acid resisting (I and II type), the transparency, the turbidity (Haze value), and the degree of hardness of the layered product for acid resisting were measured. Moreover, it combined and the following criteria estimated the adhesion between an antireflection film and a base material.

[0080] ** in the range with a wavelength of 340-700nm, the reflection factor was measured and the spectral-reflectance measuring device (the magnetic spectrophotometer U-3410, Hitachi, Ltd. make incorporating the large-sized sample room integrating-sphere attachment 150-09090) estimated the acid resistibility in the layered product for acid resistibility profit **** acid resisting (I and II type). That is, the reflection factor of the layered product for acid resisting in each wavelength (antireflection film) was measured by having made the reflection factor in the vacuum evaporatio film of aluminum into criteria (100%), among those the following criteria estimated acid resistibility from the reflection factor of the light in the wavelength of 550nm. A result is shown in a table 1.

O : a reflection factor is 1% or less of value.

O : a reflection factor is 2% or less of value.

** : A reflection factor is 3% or less of value.

x: It is the value to which a reflection factor exceeds 3%.

[0081] ** light transmittance (T %) with a wavelength [in the layered product for transparency profit **** acid resisting (I and II type)] of 550nm was measured using the spectrophotometer, and the following criteria estimated transparency from the obtained light transmittance. The obtained result is shown in a table 1.

O : light transmittance is 95% or more of value.

** : Light transmittance is less than 80 - 95% of value.

x: Light transmittance is less than 80% of value.

[0082] ** the turbidity (Haze value) in the layered product for turbidity profit **** acid resisting (I and II type) was measured using the Haze meter. The obtained result is shown in a table 1.

[0083] ** Instead of the poly methacrylic styrene plate, the quartz plate with the high value of a degree of hardness was used, the laminating of the high refractive-index film and the low refractive index film was carried out one by one from the bottom, and the layered product for acid resisting for the determination of hardness was created so that the softness of a degree-of-hardness base material might not influence. It is JIS about the pencil degree of hardness in the obtained layered product for acid resisting. It measured based on K5400. Moreover, the judgment of a pencil degree of hardness was performed by observing the existence of generating of a blemish visually. The obtained result is shown in a table 1.

[0084] ** with the paper (KIMUWAIPU, product made from KURESHIA), the front face of the layered product for adhesion profit **** acid resisting (I and II type) was rubbed on the conditions of 1kg/cm² of loads, and the following criteria estimated the abrasion-proof nature of an antireflection film. The obtained result is shown in a table 1.

O Even when it rubs on condition that a round trip :1,000 times, neither generating of the blemish on an

antireflection film nor exfoliation of an antireflection film is observed.

O Although a blemish detailed on an antireflection film is observed when it rubs on condition that a round trip :1,000 times, exfoliation of an antireflection film is not observed. Or even when it rubs on condition that a round trip 200 times, neither generating of the blemish on an antireflection film nor exfoliation of an antireflection film is observed.

** : Although a blemish detailed on an antireflection film is observed when it rubs on condition that a round trip 200 times, exfoliation of an antireflection film is not observed.

x : When it rubs on condition that a round trip 200 times, exfoliation of an antireflection film is observed.

[0085]

[A table 1]

		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5	
高屈折率膜用 硬化性組成物		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
組 成	ATO 微粒子 (20nm)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	PVB #2000-L	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	ニカラック MX-302	45	45	30	30	30	30	30	30	45	45
	DPHA			15	15	15	15	15	15		
	イルガキュア 907	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	キャタリスト 4050					6.25	6.25	6.25	6.25		
	I B C F							3	3		
	MIBK	60	690	60	690	58.7	701	60.5	722		
	t-ブタノール	40	460	40	460	39.1	468	40.3	481	100	1150
溶 液	固形分 (wt%)	50	8.0	50	8.0	50	8.0	50	8.0	50	8.0
	粘度 (mPa·s)	10	2	10	2	10	2	10	2	15	3
材 料 評 価	保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	膜厚 (μm)	5	0.3	5	0.3	5	0.3	5	0.3	5	0.3
積層体タイプ		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
積 層 体 評 価	高屈折率膜 n_d	1.59	1.59	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	低屈折率膜 n_d	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
	反射防止性	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	濁度 (%)	0.8	0.3	0.7	0.3	0.8	0.3	0.8	0.3	0.8	0.3
	硬度	2H	H	3H	H	3H	H	3H	2H	2H	H
	密着性	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	△	△

*ATO微粒子 : アンチモンドープ酸化錫微粒子

*PVB #2000-L : ポリビニルブチラール樹脂 (電気化学工業(株)製)

*ニカラックMX-302 : メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール (C₁~C₁₂) 縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物 (三和ケミカル(株)製)

*DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

*イルガキュア907 : 光ラジカル開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製)

*キャタリスト4050 : 熱酸発生剤 (三井サイテック(株)製)

*I B C F : 光酸発生剤 (三和ケミカル(株)製)

[0086] The [example 2] example 2 examined the addition effectiveness of the dipentaerythritol hexaacrylate (it is written as DPHA the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, polyfunctional acrylate, and the following.) which is an acrylate compound. Holding the solvent distributed ATO particle 150 weight section prepared like the example 1 in a container with an agitator, and stirring the inside of a container

Namely, the NIKARAKKU MX30230 weight section, DPHA 15 weight sections and IRUGA cure 907 Sequential addition of the 5 weight sections was carried out, it stirred for 60 minutes, and the hardenability constituent for high refractive-index film (high-concentration article: A type) of viscosity 10 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 50 % of the weight of solid content concentration was obtained.

[0087] Subsequently, after teaching further the t-butanol 420 weight section and the MIBK630 weight section, having taught the obtained hardenability constituent (A type) 200 weight section for high refractive-index film in the container with an agitator, and stirring it, it stirred for 10 minutes and the hardenability constituent for high refractive-index film (low-concentration article: B type) of viscosity 2 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 8.0 % of the weight of solid content concentration was obtained.

[0088] Subsequently, preservation stability etc. was evaluated like the example 1 about each hardenability constituent for high refractive-index film (A and B type). Moreover, the layered product for acid resisting (I and II type) was formed from each hardenability constituent for high refractive-index film, and acid resistibility etc. was evaluated. The obtained result is shown in a table 1.

[0089] The [example 3] example 3 examined the addition effectiveness of a catalyst 4050 as a heat acid generator. That is, within the container with an agitator, mixed distribution of the following constituents was carried out at homogeneity, and the solvent distributed ATO particle (33.8 % of the weight of solid content concentration) 147.8 weight section was prepared.

An ATO particle 35 weight sections DENKA butyral #2000-L 15 weight sections MIBK A 58.7 weight sections t-butanol It is NIKARAKKU MX302, stirring the inside of a container by 39.1 weight *****. 30 weight sections, The DPHA15 weight section and IRUGA cure 907 Five weight sections and catalyst 4050 Carry out sequential addition and the 6.25 weight sections (solid content 3 weight section) are stirred for 60 minutes. The hardenability constituent for high refractive-index film (high-concentration article: A type) of viscosity 10 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 50 % of the weight of solid content concentration was obtained.

[0090] Teach in a container with an agitator, and, stirring the obtained hardenability constituent (A type) 204 weight section for high refractive-index film Subsequently, the t-butanol 428.9 weight section (total quantity 468 weight section), After teaching further the MIBK642.3 weight section (total quantity 701 weight section), it stirred for 10 minutes and the hardenability constituent for high refractive-index film (low-concentration article: B type) of viscosity 2 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 8.0 % of the weight of solid content concentration was obtained. Subsequently, preservation stability etc. was evaluated like the example 1 about each hardenability constituent for high refractive-index film (A and B type). Moreover, the layered product for acid resisting (I and II type) was formed from each hardenability constituent for high refractive-index film, and acid resistibility etc. was evaluated. The obtained result is shown in a table 1.

[0091] The [example 4] example 4 examined the addition effectiveness of IBCF (Made in Sanwa chemical) as a photo-oxide generating agent. That is, the solvent distributed ATO particle 150.8 weight section was held like the example 3 in the container with an agitator except having made MIBK into the 60.5 weight sections and having made t-butanol into the 40.3 weight sections. Subsequently, it is NIKARAKKU MX302, stirring the inside of a container. 30 weight sections, the DPHA15 weight section, and IRUGA cure 907 Five weight sections and catalyst 4050 The 6.25 weight sections and IBCF Sequential addition of the 3 weight sections was carried out, it stirred for 60 minutes, and the hardenability constituent for high refractive-index film (high-concentration article: A type) of viscosity 10 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 50 % of the weight of solid content concentration was obtained.

[0092] Teach in a container with an agitator, and, stirring the obtained hardenability constituent (A type) 210 weight section for high refractive-index film Subsequently, the t-butanol 440.7 weight section (total quantity 481 weight section), After teaching further the MIBK661.5 weight section (total quantity 722.0 weight section), it stirred for 10 minutes and the hardenability constituent for high refractive-index film (low-concentration article: B type) of viscosity 2 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and

8.0 % of the weight of solid content concentration was obtained. Subsequently, preservation stability etc. was evaluated like the example 1 about each hardenability constituent for high refractive-index film (A and B type). Moreover, the layered product for acid resisting (I and II type) was formed from each hardenability constituent for high refractive-index film, and acid resistibility etc. was evaluated. The obtained result is shown in a table 1.

[0093] The [example 5] example 5 considered the effect of the class of organic solvent. That is, the hardenability constituent for high refractive-index film (A and B type) was prepared like the example 1 except using only t-butanol as an organic solvent, as shown in a table 1. Subsequently, preservation stability etc. was evaluated like the example 1 about each hardenability constituent for high refractive-index film (A and B type). Moreover, the layered product for acid resisting (I and II type) was formed from each hardenability constituent for high refractive-index film, and acid resistibility etc. was evaluated. The obtained result is shown in a table 1.

[0094] The example 1 of the [example 1 of comparison] comparison considered the effect of the mean particle diameter of an ATO particle. That is, the tin oxide particle which doped the antimony whose mean particle diameter is 200nm as a metallic-oxide particle was used, and also the hardenability constituent for high refractive-index film (C and D type) was prepared like the example 1. That is, C type is a high concentration article and D type is a low concentration article. Subsequently, preservation stability etc. was evaluated like the example 1 about each hardenability constituent for high refractive-index film (C and D type). Moreover, the layered product for acid resisting (I and II type) was formed from each hardenability constituent for high refractive-index film, and acid resistibility etc. was evaluated. That is, it heated on 85 degrees C and the conditions for 60 minutes using oven, the case where a low refractive index film with a thickness of 110nm was formed on the high refractive-index film on a substrate (C type) was made into the layered product for acid resisting (I type), and the case where a low refractive index film with a thickness of 110nm was formed on the high refractive-index film on a substrate (D type) was made into the layered product for acid resisting (II type). The result obtained, respectively is shown in a table 2.

[0095]

[A table 2]

		比較例 1		比較例 2		比較例 3	
高屈折率膜用 硬化性組成物		C	D	C	D	C	D
組 成	ATO 微粒子 (20nm)			35	35	35	35
	ATO 微粒子 (200nm)	35	35				
	PVB #2000-L	15	15			15	15
	ニカラック MX-302	45	45	60	60		
	DPHA					45	45
	イルガキュア 907	5	5	5	5	5	5
	MIBK	60	690	60	690	60	690
	t-ブタノール	40	460	40	460	39.1	468
溶 液	固形分 (wt%)	50	8.0	50	8.0	50	8.0
	粘度 (mPa·s)	10	2	10	2	10	2
材 料 評 価	保存安定性	×	×	○	△	○	○
	塗布性	△	×	○	△	○	○
	膜厚 (μm)	5	0.3	5	0.3	5	0.3
積層体タイプ		I	II	I	II	I	II
積 層 体 評 価	高屈折率膜 n_d	1.58	1.58	1.59	1.59	1.58	1.58
	低屈折率膜 n_d	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
	反射防止性	×	×	△	△	○	◎
	透明性	×	△	×	△	○	○
	濁度 (%)	10	2.0	0.8	0.3	0.8	0.3
	硬度	2H	H	2H	H	3H	H
	密着性	△	△	×	×	×	×

*ATO微粒子：アンチモンドープ酸化錳微粒子

*PVB #2000-L：ポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業（株）製）

*ニカラックMX-302：メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノ
アルコール（ $C_1 \sim C_{12}$ ）縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレート
との縮合物（三和ケミカル（株）製）

*DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

*イルガキュア907：光ラジカル開始剤（チバスペシャルティケミカルズ（株）製）

[0096] The example 2 of the [example 2 of comparison] comparison considered the effect of a hydroxyl-group content polymer. In a container with an agitator, without using a hydroxyl-group content polymer. Namely, the ATO particle (20nm) 35 weight section, It is NIKARAKKU MX302, holding the solvent distributed ATO particle (26 % of the weight of solid content concentration) 135 weight section which consists of the methyl-isobutyl-ketone 60 weight section and the t-butanol 40 weight section, and stirring the inside of a container. 60 weight sections, IRUGA cure 907 Sequential addition of the 5 weight sections was carried out, it stirred for 60 minutes, and the hardenability constituent for high refractive-index film (high-concentration article: C type) of viscosity 10 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 50 % of the weight of solid content concentration was obtained.

[0097] Teach in a container with an agitator, and, stirring the obtained hardenability constituent (C type) 200 weight section for high refractive-index film Subsequently, the t-butanol 420 weight section (total quantity 460 weight section), After teaching further the MIBK630 weight section (total quantity 690 weight section), it stirred for 10 minutes and the hardenability constituent for high refractive-index film (low-concentration article: D type) of viscosity 2 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 8.0 % of the weight of solid content concentration was obtained. Subsequently, preservation stability etc. was evaluated like the example 1 about each hardenability constituent for high refractive-index film (C and D type). Moreover, the layered product for acid resisting (I and II type) was formed from each

hardenability constituent for high refractive-index film, and acid resistibility etc. was evaluated. The obtained result is shown in a table 2.

[0098] The example 3 of the [example 3 of comparison] comparison considered the effect of a simultaneous possession compound. That is, it is [the ATO particle (20nm) 35 weight section and] DENKA butyral #2000-L in a container with an agitator, without adding a simultaneous possession compound. The solvent distributed ATO particle (33 % of the weight of solid content concentration) 150 weight section which consists of 15 weight sections, the MIBK60 weight section, and the t-butyl alcohol 40 weight section was held. Subsequently, it is DPHA, stirring the inside of a container. Sequential addition of 45 weight sections and the IRUGA cure 9075 weight section was carried out, it stirred for 60 minutes, and the hardenability constituent for high refractive-index film (high-concentration article: C type) of viscosity 10 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 50 % of the weight of solid content concentration was obtained.

[0099] Teach in a container with an agitator, and, stirring the obtained hardenability constituent (C type) 200 weight section for high refractive-index film Subsequently, the t-butanol 428.9 weight section (total quantity 468 weight section), After teaching further the MIBK630 weight section (total quantity 690 weight section), it stirred for 10 minutes and the hardenability constituent for high refractive-index film (low-concentration article: D type) of viscosity 2 mPa-s (measurement temperature of 25 degrees C) and 8.0 % of the weight of solid content concentration was obtained. Subsequently, preservation stability etc. was evaluated like the example 1 about each hardenability constituent for high refractive-index film (C and D type). Moreover, the layered product for acid resisting (I and II type) was formed from each hardenability constituent for high refractive-index film, and acid resistibility etc. was evaluated. The obtained result is shown in a table 2.

[0100]

[Effect of the Invention] According to the hardenability constituent for high refractive-index film of this invention, a photo-curing reaction can be used now and the high refractive-index film can be formed now by quick and un-heating. Therefore, the high refractive-index film can be conventionally formed now easily also to the base material which is easy to heat-deteriorate. Moreover, according to the hardenability constituent for high refractive-index film of this invention, since it has the predetermined refractive index after hardening, when it combines with a low refractive index film, the outstanding acid resistibility came to be obtained. Moreover, while consisting of specific constituents, when according to the high refractive-index film of this invention it has the specific refractive index and combines with a low refractive index film, the outstanding acid resistibility is obtained and the firm adhesion force came to be acquired. Furthermore, according to the layered product for acid resisting of this invention, the high refractive-index film which consists of a specific constituent, and the low refractive index film which consists of a specific constituent were combined, and while the outstanding acid resistibility was obtained, the firm adhesion force came to be acquired between the high refractive-index film and a low refractive index film.

[0101] In addition, since the photo-curing reaction is used for formation of the high refractive-index film, even if it heat-hardens a low refractive index film according to the layered product for acid resisting of this invention, there is the description that heat treatment conditions are eased as a whole. Therefore, also when a comparatively scarce base material, for example, base materials, such as acrylic resin and thoria cetyl acetate resin (TAC), is used for thermal resistance as compared with the case where each formation of the high refractive-index film and a low refractive index film is heat-hardened conventionally, the effectiveness that the heat deterioration over these base materials can be reduced also came to be acquired.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the cross section of the layered product for acid resisting of this invention (the 1).

[Drawing 2] It is drawing showing the cross section of the layered product for acid resisting of this invention (the 2).

[Description of Notations]

10 20 High refractive-index film

12 Base Material

14 22 Low refractive index film

16 24 Layered product for acid resisting

18 Rebound Ace Court Layer

[Translation done.]

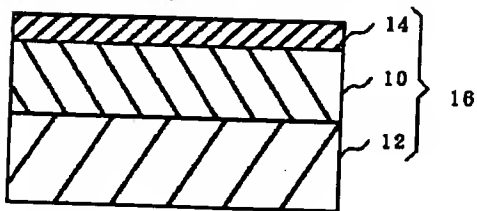
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

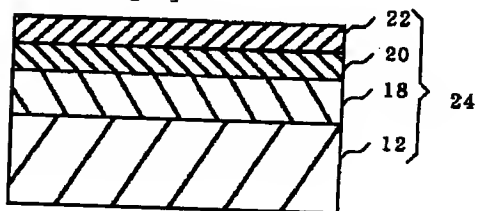
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-296401

(P2001-296401A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 0 7 3
27/30		27/30	D 4 F 1 0 0
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 1 1
			C 4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-109525(P2000-109525)

(22) 出願日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 杉山 直樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 下村 宏臣

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率膜用硬化性組成物、高屈折率膜、および反射防止用積層体

(57) 【要約】

【課題】 光硬化可能な高屈折率膜用硬化性組成物、高屈折率膜、およびそれを用いた反射防止用積層体を提供する。

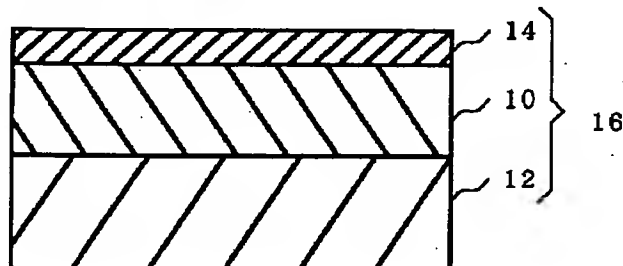
【解決手段】 下記(A)～(D)成分を含有して高屈折率膜用硬化性組成物を組成し、硬化後に得られる高屈折率膜の屈折率を1.50以上の値とする。

(A) 平均粒子径が0.1 μ m以下の金属酸化物粒子

(B) 水酸基含有重合体

(C) 水酸基と反応し得る官能基および光重合可能な官能基を併有する化合物

(D) 光重合開始剤



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(D)成分を含有し、硬化後の屈折率が1.50以上であることを特徴とする高屈折率膜用硬化性組成物。

(A) 平均粒子径が0.1 μm 以下の金属酸化物粒子

(B) 水酸基含有重合体

(C) 水酸基と反応し得る官能基および光重合可能な官能基を併有する化合物

(D) 光重合開始剤

【請求項2】 (E)成分として、アクリレート化合物((C)成分中のアクリレート化合物を除く。)をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の高屈折率膜用硬化性組成物。

【請求項3】 (F)成分として、熱酸発生剤をさらに含有することを特徴とする請求項1または2に記載の高屈折率膜用硬化性組成物。

【請求項4】 (G)成分として、アルコール系溶剤と、ケトン系溶剤からなる混合溶剤をさらに含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の高屈折率膜用硬化性組成物。

【請求項5】 前記(D)成分の光重合開始剤が、光ラジカル開始剤と、光酸発生剤との組み合わせからなることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の高屈折率膜用硬化性組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載の高屈折率膜用硬化性組成物を硬化してなる高屈折率膜。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか一項に記載の高屈折率膜用硬化性組成物を硬化してなる高屈折率膜を含むことを特徴とする反射防止用積層体。

【請求項8】 前記高屈折率膜上に、下記①成分および②成分を含有した低屈折率膜用硬化性組成物を熱硬化してなる低屈折率膜を設けるとともに、当該低屈折率膜の屈折率を1.50未満の値とすることを特徴とする請求項7に記載の反射防止用積層体。

①水酸基を有する含フッ素共重合体

②水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤

【請求項9】 前記低屈折率膜用硬化性組成物を熱硬化させる際に、当該低屈折率膜用硬化性組成物と、前記高屈折率膜の一部とを反応してなることを特徴とする請求項7または8に記載の反射防止用積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高屈折率膜用硬化性組成物、高屈折率膜、および反射防止用積層体に関する。より詳細には、光硬化可能な高屈折率膜用硬化性組成物、およびそれを用いた高屈折率膜、ならびに反射防止性に優れた反射防止用積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】反射防止膜の形成材料として、例えば、熱硬化型ポリシロキサン組成物が知られており、特開昭

61-247743号公報、特開平6-25599号公報、特開平7-331115号公報および特開平10-232301号公報等に開示されている。しかしながら、かかる熱硬化型ポリシロキサン組成物から得られる反射防止膜は、高温で、長時間にわたって加熱処理をする必要があり、生産性が低かったり、あるいは適用基材の種類が限定されるという問題が見られた。また、かかる熱硬化型ポリシロキサン組成物は保存安定性に乏しいため、一般的に主剤と硬化剤とが分離した二液性タイプとしてあり、取り扱いが煩雑であるという問題が見られた。

【0003】そこで、特開平8-94806号公報に開示されているように、基材上に、微粒子を高屈折率バインダー樹脂中に極在化させた高屈折率膜と、フッ素系共重合体からなる低屈折率膜とを順次に積層した光学機能性フィルムが提案されている。より具体的には、高屈折率膜を形成するのに、200nm以下の金属酸化物粒子等の微粒子層を工程紙上に予め形成しておき、それを基材上の高屈折率バインダー樹脂に対して圧接することにより、高屈折率バインダー樹脂中に微粒子層を埋設して、極在化させている。また、低屈折率膜については、フッ化ビニリデン30～90重量%およびヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなるフッ素含有割合が60～70重量%であるフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部と、これらの合計量を100重量部としたときに、0.5～10重量部の重合開始剤とからなる樹脂組成物を硬化して、膜厚200nm以下の薄膜としている。

【0004】しかしながら、特開平8-94806号公報に開示された光学機能性フィルムは、高屈折率膜の製造工程が複雑であり、結果として安定した光学機能性フィルムを作成することが困難であった。また、高屈折率膜用硬化性組成物において、使用する高分子体の種類や硬化剤の種類が適当でないために、保存安定性が乏しいという問題点が見られた。さらに、かかる光学機能性フィルムは、低屈折率膜と、高屈折率膜との相性が良好でなく、反射防止性が不十分であったり、あるいは低屈折率膜と高屈折率膜との界面で容易に剥離するという問題点が見られた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の発明者らは鋭意検討した結果、高屈折率膜用硬化性組成物において、特定の平均粒子径を有する金属酸化物粒子と、水酸基含有重合体と、水酸基と反応し得る官能基および光重合可能な官能基を併有する化合物と、光重合開始剤とを混合して組成することにより、上述した問題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は、光硬化性に優れた高屈折率膜用硬化性組成物、およびそれを用いた高屈折率膜、あるいは優れた反射防止性を有する反射防止用積

層体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記(A)～(D)成分を含有し、硬化後の屈折率が1.50以上であることを特徴とする高屈折率膜用硬化性組成物が提供され、上述した問題を解決することができる。

(A) 平均粒子径が0.1 μm以下の金属酸化物粒子

(B) 水酸基含有重合体

(C) 水酸基と反応し得る官能基および光重合可能な官能基を併有する化合物

(D) 光重合開始剤

このように構成することにより、(C)成分が有する光重合可能な官能基を迅速に光硬化させることができる。したがって、プラスチック基材等の非耐熱性材料に対しても、高屈折率膜を容易に形成することができる。また、このように形成された高屈折率膜であれば、低屈折率膜を表面に設けて反射防止用積層体を構成した場合に、高屈折率膜と低屈折率膜との間で、優れた密着力を得ることができる。すなわち、(C)成分が有する水酸基と反応し得る官能基を利用して、低屈折率膜との間で、強固な密着力を得ることができる。

【0007】また、本発明の高屈折率膜用硬化性組成物を構成するにあたり、(E)成分として、アクリレート化合物((C)成分中のアクリレート化合物を除く。)をさらに含有することが好ましい。このようにアクリレート化合物を含むことにより、高屈折率膜の機械的特性を改良したり、光硬化特性を調節することができる。

【0008】また、本発明の高屈折率膜用硬化性組成物を構成するにあたり、(F)成分として、熱酸発生剤をさらに含有することが好ましい。このように熱酸発生剤を含むことにより、加熱処理して、(B)成分と、

(C)成分との反応を進めることができる。

【0009】また、本発明の高屈折率膜用硬化性組成物を構成するにあたり、(G)成分として、アルコール系溶剤と、ケトン系溶剤からなる混合溶剤をさらに含有することが好ましい。このように構成することにより、高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性を高めたり、均一な厚さを有する高屈折率膜を得ることができる。

【0010】また、本発明の高屈折率膜用硬化性組成物を構成するにあたり、(D)成分の光重合開始剤が、光ラジカル開始剤と、光酸発生剤との組み合わせからなることが好ましい。このように構成することにより、光ラジカル開始剤によって、(C)成分に含まれる光重合可能な官能基を反応させることができるとともに、光酸発生剤によって、(C)成分に含まれる水酸基と反応し得る官能基と、(B)成分との間の反応をすすめることができる。

【0011】また、本発明の別の態様は、上述した高屈折率膜用硬化性組成物のいずれかを光硬化してなる高屈折率膜、あるいは当該高屈折率膜を含む反射防止用積層

体である。このように高屈折率膜や、当該高屈折率膜を含む反射防止用積層体を構成することにより、低屈折率膜と組み合わせた場合に、優れた反射防止性を得ることができる。また、高屈折率膜の形成に光硬化反応を用いているため、高屈折率膜上に、仮に低屈折率膜を熱硬化により形成したとしても、全体として熱処理条件を緩和することができる。したがって、従来のように、高屈折率膜および低屈折率膜の形成をいずれも熱硬化した場合と比較して、耐熱性に比較的乏しい基材を用いた場合であっても、これらの基材に対する熱劣化を低減することができる。

【0012】また、本発明の反射防止用積層体を構成するにあたり、高屈折率膜上に、下記①成分および②成分を含有した低屈折率膜用硬化性組成物を熱硬化してなる低屈折率膜を設けることが好ましい。

①水酸基を有する含フッ素共重合体

②水酸基と反応し得る官能基を有する硬化剤

このような屈折率を有する低屈折率膜と、高屈折率膜とを組み合わせることにより、より優れた反射防止性を得ることができる。また、このような構成成分からなる低屈折率膜であれば、高屈折率膜の構成成分である(C)成分が有する水酸基と反応し得る官能基と、①成分の水酸基を有する含フッ素共重合体とを反応させることができる。また、同様に、高屈折率膜の構成成分である

(B)成分が有する水酸基と、②成分の水酸基と反応し得る官能基とを反応させることができる。よって、相互に反応させることができるため、高屈折率膜と低屈折率膜との間で、強固な密着力を得ることができる。

【0013】また、本発明の反射防止用積層体を構成するにあたり、低屈折率膜用硬化性組成物を熱硬化させる際に、当該低屈折率膜用硬化性組成物と、高屈折率膜の一部とを反応してあることが好ましい。このように構成することにより、高屈折率膜の構成成分である(C)成分が有する水酸基と反応し得る官能基と、①成分の水酸基を有する含フッ素共重合体とを反応させてあり、また、高屈折率膜の構成成分である(B)成分が有する水酸基と、②成分の水酸基と反応し得る官能基とを反応させてあるため、低屈折率膜と、高屈折率膜との間で、より強固な密着力を確実に得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の高屈折率膜用硬化性組成物に関する実施の形態(第1の実施形態)および反射防止用積層体に関する実施の形態(第2および第3の実施形態)を具体的に説明する。なお、第2の実施形態は、図1に示すように、基材12に、高屈折率膜10と低屈折率膜14とを順次に含む反射防止用積層体16である。また、第3の実施形態は、図2に示すように、基材12と高屈折率膜20との間にハードコート層18を介在させた構成であり、すなわち、基材12上に、ハードコート層18と、高屈折率膜20と、低屈折率膜22と

を順次を含む反射防止用積層体24である。

【0015】〔第1の実施形態〕本発明の第1の実施形態は、以下の(A)～(G)成分からなる高屈折率膜用硬化性組成物に関し、硬化後の屈折率を1.50以上の値としてある。なお、ここで屈折率とは、Na-D線の屈折率を25℃において測定したものをいう。

- (A) 平均粒子径が0.1μm以下の金属酸化物粒子
- (B) 水酸基含有重合体
- (C) 水酸基と反応し得る官能基および光重合可能な官能基を併有する化合物
- (D) 光重合開始剤
- (E) アクリレート化合物
- (F) 熱酸発生剤
- (G) 有機溶剤

【0016】(1)(A)成分

(A)成分としての、金属酸化物粒子の平均粒子径を0.1μm以下の値とする必要がある。この理由は、金属酸化物粒子の平均粒子径が0.1μmを超えると、高屈折率膜用硬化性組成物において金属酸化物粒子を均一に分散させることが困難となり、また、金属酸化物粒子が沈降しやすくなり、保存安定性に欠けるためである。さらには、金属酸化物粒子の平均粒子径が0.1μmを超えると、得られる反射防止膜の透明性が低下したり、濁度(Haze値)が上昇する場合があるためである。したがって、金属酸化物粒子の平均粒子径を0.08μm以下の値とするのがより好ましく、0.05μm以下の値とするのがより好ましい。なお、金属酸化物粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡によって測定される粒径の平均値である。

【0017】また、(A)成分である金属酸化物粒子の種類は、屈折率の調整の容易さを考慮して決定することが好ましいが、より具体的には、酸化ジルコニウム(ZrO_2 、屈折率2.05)、酸化スズ(SnO_2 、屈折率2.00)、酸化アンチモンズ(ATO 、屈折率1.95)、酸化チタン(TiO_2 、屈折率2.3～2.7)、酸化亜鉛(ZnO 、屈折率1.90)、酸化インジウムスズ(ITO 、屈折率1.95)、酸化セレン(SeO_2 、屈折率1.95)、酸化アンチモン(Sb_2O_3 、屈折率1.71)、酸化アルミニウム(Al_2O_3 、屈折率1.63)、酸化イットリウム(Y_2O_3 、屈折率1.87)等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。ただし、これらの金属酸化物粒子のうち、比較的少量の添加で硬化後の屈折率の値を1.50以上の値に容易に調節することができることから、屈折率が1.90以上の金属酸化物粒子を使用することが好ましい。具体的には、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモンズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウムスズ、酸化セレン等が該当するが、さらに、透明性が高く、着色性が少ないことから、酸化ジルコニウムや酸化アンチモンズが最も好ましい。

【0018】また、金属酸化物粒子の表面をカップリング剤処理することが好ましい。このようにカップリング剤処理することにより、金属酸化物粒子の分散性を向上させ、高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性をより向上させることができる。ここで、カップリング剤処理を実施する際に好ましいカップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシチタン、γ-アミノプロピルトリエトキシアルミニウム等が挙げられる。

【0019】(2)(B)成分

(B)成分としての、水酸基含有重合体としては、分子内に水酸基を有する重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、ポリビニルアセタール樹脂(ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂)、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェノール系樹脂、フェノキシ樹脂等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。ただし、これらの水酸基含有重合体のうち、基材に対する密着力や機械的特性に優れており、しかも、金属酸化物粒子の均一分散が比較的容易な点から、ポリビニルブチラール樹脂(変性ポリビニルブチラール樹脂を含む。)が最も好ましい。また、ポリビニルブチラール樹脂のうちでも、平均重合度が1,000以下であり、一分子中のポリビニルアルコール単位が18重量%以上であり、かつ、ガラス転移点が70℃以上の物性を有するものがより好ましい。

【0020】また、(B)成分の添加量を、(A)成分の金属酸化物粒子100重量部に対して、1～100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、(B)成分の添加量が1重量部未満となると、得られる高屈折率膜の基材に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、(B)成分の添加量が100重量部を超えると、相対的に金属酸化物粒子量が減少し、硬化後における反射防止膜の屈折率の調整が困難となる場合があるためである。したがって、(A)成分100重量部に対し、(B)成分の添加量を3～70重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、5～50重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0021】(3)(C)成分

(C)成分としての、水酸基と反応し得る官能基および光重合可能な官能基を併有する化合物(以下、併有化合物と称する場合がある。)としては、水酸基と反応し得る官能基(以下、水酸基反応性官能基と称する場合がある。)と、光重合可能な官能基(以下、光重合性官能基と称する場合がある。)とをそれぞれ有する化合物であれば、好適に使用することができる。

【0022】①官能基の種類

(C)成分が有する水酸基反応性官能基としては、例えば、アミノ基、イソシアナート基、カルボキシル基、酸無水物基、アルデヒド基、ハロゲン等が挙げられる。また、同様に、(C)成分が有する光重合性官能基としては、例えば、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基等が挙げられる。なお、これらの両官能基は、化合物中にそれぞれ一種単独または二種以上を組み合わせることで含むことが好ましい。

【0023】②具体例

(C)成分の具体例としては、 ϵ -ブチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-メタクリロキシ-N,N-ジカルボキシメチル-p-フェニレンジアミン、メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール($C_1 \sim C_{12}$)縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物、2-[o-(1'-メチルプロピルピデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルアクリレート、2,3-ジプロモプロピルアクリレート、2,3-ジプロモプロピルメタクリレート、メタクリロキシエチルフタレート、N-メタクリロキシ-N-カルボキシメチルピペリジン、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸、アクリロキシエチルテレフタレート、EO変性フタル酸アクリレート、EO変性コハク酸アクリレート、4-メタクリロキシエチル無水トリメリット酸等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、これら(C)成分の併有化合物のうち、高屈折率膜用硬化性組成物においてより優れた保存安定性が得られる一方、低温硬化が可能なことから、メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール($C_1 \sim C_{12}$)縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物がより好ましい。なお、このようなメラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール($C_1 \sim C_{12}$)縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物は、市販の商品名ニカラックMX-302(三和ケミカル(株)製)等として入手することができる。

【0024】③添加量

また、(C)成分の添加量を、(A)成分の金属酸化物粒子100重量部に対して、10~300重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、かかる(C)成分の添加量が10重量部未満となると、(B)成分の水酸基含有重合体の硬化が不十分となる場合があるためであり、一方、(C)成分の添加量が300重量部を超えると、得られる高屈折率膜の屈折率が低下する場合があるためである。したがって、かかる(C)成分の添加量を(A)成分100重量部に対して、20~200重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、50~150重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0025】(4)(D)成分

(D)成分としての光重合開始剤には、以下の光ラジカ

ル開始剤や、光酸発生剤を含むことが好ましい。また、これらの光重合開始剤は、それぞれ単独で使用することもできるが、併用することがより好ましい。この理由は、光ラジカル開始剤と、光酸発生剤とを併用することにより、上述した(C)成分である併有化合物、例えば、メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール($C_1 \sim C_{12}$)縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物を使用した場合における、当該併有化合物に含まれる官能基をより反応させることができるためである。

【0026】④光ラジカル開始剤

光ラジカル開始剤は、光等のエネルギー線を照射することにより、(C)成分である併有化合物を光硬化(架橋)可能なラジカル物質を生成することができる化合物と定義される。このような光ラジカル開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラケトン、ベンゾイルプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンなどの一種単独または二種以上の組み合わせを挙げることができる。これらの光ラジカル開始剤のうち、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンがより好ましい。なお、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンは、市販の商品名イルガキュア907等として入手することができ、同様に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンは、市販の商品名イルガキュア184(いずれもチバスペシャルティケミカルズ(株)製)等として入手することができる。

【0027】また、光ラジカル開始剤の使用量も特に制限されるものではないが、例えば、(C)成分100重

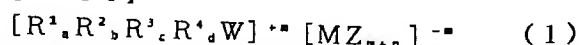
量部に対して、0.1～20重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、光ラジカル開始剤の使用量が0.1重量部未満となると、(C)成分の硬化が不十分となる場合があるためである。一方、光ラジカル開始剤の使用量が20重量部を超えると、高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。したがって、光ラジカル開始剤の使用量を、(C)成分100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0028】②光酸発生剤

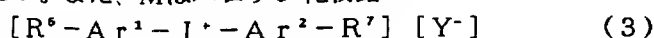
また、光酸発生剤は、光等のエネルギー線を照射することにより、(C)成分である併有化合物を光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。なお、光酸発生剤および上述した光ラジカル開始剤を分解させて、酸性活性物質やラジカルを発生するために照射する光エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線等を挙げることができる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が速く、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

【0029】また、このような光酸発生剤としては、一般式(1)で表される構造を有するオニウム塩(第1群の化合物)や一般式(2)で表される構造を有するスルホン酸誘導体(第2群の化合物)を挙げることができる。

【0030】



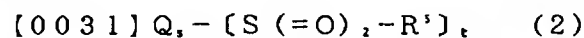
【一般式(1)中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは-N≡Nであり、R¹、R²、R³およびR⁴は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯*



【一般式(3)中、R⁵およびR⁶は、それぞれ1価の有機基であり、同一でも異なってもよく、R⁵およびR⁶の少なくとも一方は、炭素数が4以上のアルキル基を有しており、Ar¹およびAr²はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なってもよく、Y⁻は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもしくは、ClO₄⁻、CF₃-SO₃⁻から選ばれる陰イオンである。】

【0034】このようなジアリールヨードニウム塩としては、具体的に、(4-n-デシロキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、〔4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、〔4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウムトリフルオロスルホネ

*体[MX_{n,m}]の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。】



【一般式(2)中、Qは1価もしくは2価の有機基、R

10 ⁷は炭素数1～12の1価の有機基、添え字sは0又は1、添え字tは1又は2である。】

【0032】一般式(1)におけるアニオン[MZ_{n,m}]

の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF₄⁻)、ヘキサフルオロホスフェート(PF₆⁻)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF₆⁻)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF₆⁻)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl₆⁻)、テトラフェニルボレート、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げられる。また、一般式(1)におけるアニオン[MZ_{n,m}]の代わりに、一般式[MZ_{n,m}OH⁻]で表されるアニオンを使用することも好ましい。さらに、過塩素酸イオン(ClO₄⁻)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン(CF₃SO₃⁻)、フルオロスルホン酸イオン(FSO₃⁻)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸アニオン、トリニトロトルエンスルホン酸アニオン等の他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

【0033】また、上述した第1群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は、芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(3)で表されるジアリールヨードニウム塩あるいはトリアリールヨードニウム塩である。

30 ート、〔4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、〔4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムトリフルオ

ロメチルスルホネート等の一種または二種以上の組み合わせを挙げることができる。なお、例えば、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロスルホネートは、市販の商品名IBCF(三和ケミカル(株)製)等として入手することができる。

【0035】また、光酸発生剤の第2群の化合物のうち、一般式(2)で表されるスルホン酸誘導体の例を示すと、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類を挙げることができる。また、一般式(2)の中でより好ましくはイミドスルホネート類であり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、トリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

【0036】また、このようなスルホネート類の具体例を挙げると、ジフェニルジスルホン、ジトシルジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(クロルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシリルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドメチルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドカンファースルホネート、コハク酸イミドフェニルスルホネート、コハク酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、コハク酸イミドカンファースルホネート、フタル酸イミドトリフルオロスルホネート、シス-5-ノルボルネン-エンド-2,3-ジカルボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、ベンゾイントシラート、1,2-ジフェニル-2-ヒドロキシプロピルトシラート、1,2-ジ(4-メチルメルカプトフェニル)-2-ヒドロキシプロピルトシラート、ピロガロールメチルスルホネート、ピロガロールエチルスルホネート、2,6-ジニトロフェニルメチルトシラート、オルト-ニトロフェニルメチルトシラートを挙げることができる。

【0037】また、光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、(B)成分と(C)成分の合計を100重量部としたときに、0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、(B)成分と(C)成分との間の光硬化性が低下し、十分な硬度が得られない場合があるためである。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する場合があるためである。したがって、光硬化性と得られる硬化物の耐候性等とのバランスがより良

好になることから、光酸発生剤の添加量を、(B)成分と(C)成分の合計を100重量部としたときに、1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0038】(5)(E)成分

①種類

(E)成分としてのアクリレート化合物は、(C)成分中のアクリレート化合物以外の(メタ)アクリレート化合物であって、分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有する化合物である。したがって、その種類は特に制限されるものではないが、例えば、単官能(メタ)アクリレート化合物および多官能(メタ)アクリレート化合物、あるいはいずれか一方の(メタ)アクリレート化合物である。特に、多官能(メタ)アクリレート化合物を添加することにより、硬化性樹脂組成物の反応性を向上させることができる。

【0039】このような(E)成分のうち、単官能(メタ)アクリレート化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート類；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリブ

ロビレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリブロビレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフエノキシポリブロビレングリコール(メタ)アクリレート等のポリブロビレングリコール(メタ)アクリレート類；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の一種単独あるいは二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0040】また、(E)成分のアクリレート化合物のうち、多官能(メタ)アクリレート化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリヒドロキシエチルトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類；イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート等のイソシアヌレートのポリ(メタ)アクリレート類；トリシクロデカンジエチルジメチルジ(メタ)アクリレート等のシクロアルカンのポリ(メタ)アクリレート類；ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とから得られる(メタ)アクリレート等のビスフェノールAの(メタ)アクリレート誘導体類；3,

3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロオクタンジ(メタ)アクリレート、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジ(メタ)アクリロイルプロパン、N-n-プロピル-N-2, 3-ジ(メタ)アクリロイルプロピルパーフルオロオクチルスルホンアミド等の含フッ素(メタ)アクリレート類等の一種単独あるいは二種以上の組み合わせが挙げられる。これらの多官能(メタ)アクリレート化合物のうち、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが特に好ましい。この理由は、これらの多官能(メタ)アクリレート化合物であれば、特に光硬化性に優れているとともに、(B)成分や(C)成分との相溶性についても特に優れているためである。

【0041】②添加量

また、(E)成分の添加量についても特に制限されるものではないが、例えば、(A)成分100重量部あたり、0.01~1, 000重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる(E)成分の添加量が0.01重量部未満となると、高屈折率膜用硬化性組成物の反応性が低下する場合があるためであり、かかる(E)成分の添加量が1, 000重量部を超えると、高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。したがって、(E)成分の添加量をこのような範囲に制限することにより、均一に反応させることができるため、得られる硬化物の耐擦傷性、耐溶剤性、透明性等がさらに良好となる。よって、高屈折率膜用硬化性組成物の反応性と保存安定性とのバランスがより良好となるため、(E)成分の添加量を、(A)成分100重量部あたり、0.1~300重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1~200重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0042】(6)(F)成分

①種類

(F)成分としての熱酸発生剤としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、金属塩、リン酸エステル等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。ただし、これらの熱酸発生剤のうち、硬化速度をより向上させることができる点から、芳香族スルホン酸がより好ましい。なお、このような芳香族スルホン酸としては、市販の商品名キャタリスト4050(三井サイテック(株)製)等として入手することができる。

【0043】②添加量

また、(F)成分の熱酸発生剤の添加量についても特に制限されるものではないが、(B)成分と(C)成分との合計を100重量部としたときに、当該熱酸発生剤の

添加量を0.1～30重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、添加量が0.1重量部未満となると、熱酸発生剤の添加効果が発現しない場合があるためであり、一方、30重量部を超えると、高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。したがって、かかる熱酸発生剤の添加量を0.5～20重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、1～10重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0044】(7)(G)成分

①種類

また、高屈折率膜用硬化性組成物中に、(G)成分としての、有機溶剤を添加することが好ましい。このように有機溶剤を添加することにより、高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性を向上させるとともに、薄膜としての高屈折率膜を均一な厚さに形成することができる。このような(G)成分としては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソプロパノール等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、(G)成分として、アルコール系溶剤と、ケトン系溶剤からなる混合溶剤を使用することにより、高屈折率膜用硬化性組成物の塗布性が良好となり、得られる高屈折率膜の反射防止性や透明性が優れたものとなる。

【0045】②添加量

また、(G)成分の添加量についても特に制限されるものではないが、(A)成分の金属酸化物粒子100重量部に対し、当該有機溶剤の添加量を50～20,000重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、

(G)成分の添加量が50重量部未満となると、高屈折率膜用硬化性組成物の粘度調整が困難となる場合があるためであり、一方、(F)成分の添加量が20,000重量部を超えると、高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下したり、あるいは粘度が低下しすぎて取り扱いが困難となる場合があるためである。したがって、

(A)成分100重量部に対し、(G)成分の添加量を100～10,000重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、200～5,000重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0046】(8)添加剤

高屈折率膜用硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに含有させることも好ましい。

【0047】(9)屈折率

高屈折率膜用硬化性組成物から硬化膜を形成した後における屈折率、すなわち、高屈折率膜の屈折率を1.50以上の値とする必要がある。この理由は、高屈折率膜の屈折率が1.50未満となると、低屈折率膜と組み合わ

せた場合に、反射防止効果が著しく低下する場合があるためである。したがって、高屈折率膜の屈折率を1.55～2.20の範囲内の値とすることがより好ましい。すなわち、高屈折率膜用硬化性組成物の硬化後の屈折率が2.20を超えると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためである。なお、高屈折率膜を複数層設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率の値を有していれば良く、したがって、その場合、他の高屈折率膜は1.50未満の値を有していても良い。

【0048】[第2の実施形態] 本発明の第2の実施形態は、図1に示すように、基材上12に、高屈折率膜用硬化性組成物から得られた高屈折率膜10と、低屈折率膜用硬化性組成物から得られた低屈折率膜14とを順次に含む反射防止用積層体16である。なお、この反射防止用積層体16の例においては、ハードコート層を設けておらず、高屈折率膜10自体がハードコート層の機能を有している。したがって、反射防止用積層体16の構成がシンプルとなり、しかも反射防止用積層体16を精度良く形成することができる。以下、第2の実施形態について具体的に説明する。

【0049】(1)高屈折率膜用硬化性組成物

第2の実施形態に使用する高屈折率膜用硬化性組成物およびそれから得られた高屈折率膜における屈折率等は、第1の実施形態の内容と同様である。したがって、ここでの具体的な説明は省略する。

【0050】(2)低屈折率膜用硬化性組成物

また、低屈折率膜を形成するための低屈折率膜用硬化性組成物は、

①水酸基を有する含フッ素共重合体

②水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤から構成されており、好ましくはさらに、

③熱酸発生剤

④有機溶剤

を含み、かつ、硬化後の屈折率を1.50未満の値としてある。

【0051】①水酸基を有する含フッ素共重合体

水酸基を有する含フッ素共重合体としては、分子内に水酸基を有する含フッ素共重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、フッ素原子を含有する単量体(a成分)と、水酸基またはエポキシ基を含有する単量体(b成分)とを共重合して得ることができる。また、必要に応じて、a成分およびb成分以外のエチレン性不飽和単量体(c成分)を添加することが好ましい。a成分であるフッ素原子を含有する単量体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、(フルオロアルキル)ビニルエーテル、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル、パーフルオロ(アルキル

ビニルエーテル)、パーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。なお、水酸基を有する含フッ素共重合体におけるa成分の配合量は特に制限されるものではないが、例えば、10～99モル%の範囲内の値であることが好ましく、より好ましくは、15～97モル%の範囲内の値である。

【0052】また、b成分である水酸基またはエポキシ基を含有する単量体としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、アリルアルコール、ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステル等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。なお、水酸基を有する含フッ素共重合体におけるb成分の配合量は特に制限されるものではないが、例えば、1～20モル%の範囲内の値であることが好ましく、より好ましくは、3～15モル%の範囲内の値である。

【0053】次に、水酸基を有する含フッ素共重合体の重合度について説明する。かかる重合度は、低屈折率膜の機械的強度や塗布性を考慮して定めることが好ましいが、例えば、固有粘度(N,N-ジメチルアセトアミド溶剤使用、測定温度25℃)を0.05～2.0dl/gの範囲内の値とするのが好ましく、0.1～1.5dl/gの範囲内の値とするのがより好ましい。この理由は、固有粘度をこのような範囲内の値とすることにより、低屈折率膜において、優れた機械的強度や塗布性を得ることができるためである。なお、このような固有粘度を得るための重合方法については、特に制限されるものでなく、ラジカル重合開始剤を用いた溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法等を採用することができる。

【0054】②水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤

水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤(以下、単に熱硬化剤と称する場合がある。)としては、分子内にメチロール基およびアルコキシ化メチル基あるいはいずれか一方を2個以上有するメラミン化合物を使用することが好ましい。より具体的には、メラミン化合物、尿素化合物、グアニン化合物、フェノール化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、多塩基酸等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。ただし、これらの熱硬化剤のうち、保存安定性に比較的優れている一方、比較的低温硬化が可能な点から、分子内にメチロール基およびアルコキシ化メチル基あるいはいずれか一方を2個以上有するメラミン化合物が最も好ましい。また、これらのメラミン化合物のうちでも、ヘキサメチ

ルエーテル化メチロールメラミン化合物、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン化合物、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン化合物、メチルエーテル化メチロールメラミン化合物、ブチルエーテル化メチロールメラミン化合物等のメチル化メラミン化合物がより好ましい。なお、かかる熱硬化剤として、高屈折率膜用硬化性組成物における水酸基と反応し得る官能基および光重合可能な官能基を併有する化合物を使用することも好ましい。このように、低屈折率膜用硬化性組成物において、高屈折率膜用硬化性組成物と同種の化合物を使用することにより、形成後の高屈折率膜と、低屈折率膜との相性がより良好となり、さらに優れた反射防止性や密着力を得ることができる。また、熱硬化剤の添加量を、水酸基を有する含フッ素共重合体100重量部に対して、1～70重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる熱硬化剤の添加量が、1重量部未滿となると、水酸基を有する含フッ素共重合体の硬化が不十分となる場合があるためであり、一方、70重量部を超えると、低屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。

【0055】③熱酸発生剤

熱酸発生剤としては、水酸基含有重合体と熱硬化剤との間の反応を促進するものであれば、好適に使用することができるが、高屈折率膜用硬化性組成物における熱酸発生剤と同様の熱酸発生剤を使用することが好ましい。

【0056】また、熱酸発生剤の添加量についても特に制限されるものではないが、上述した①水酸基を有する含フッ素共重合体と、②水酸基と反応し得る官能基を有する熱硬化剤との合計量を100重量部としたときに、当該熱酸発生剤の添加量を0.1～30重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、添加量が0.1重量部未滿となると、熱酸発生剤の添加効果が発現しない場合があるためであり、一方、30重量部を超えると、低屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。したがって、かかる熱酸発生剤の添加量を0.5～20重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、1～10重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0057】④有機溶剤

低屈折率膜用硬化性組成物に使用する有機溶剤としては、高屈折率膜用硬化性組成物における有機溶剤と同様の種類を使用することが好ましい。また、有機溶剤の添加量を、水酸基を有する含フッ素共重合体100重量部に対して、100～10,000重量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる有機溶剤の添加量が100重量部未滿となると、均一な厚さを有する低屈折率膜を形成することが困難となる場合があるためであり、一方、10,000重量部を超えると、低屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性が低下する場合があるためである。

【0058】(3) 低屈折率膜の屈折率

低屈折率膜における屈折率の値(N_a-D 線の屈折率、測定温度25℃)は低い程、高屈折率膜と組み合わせた場合に優れた反射防止効果が得られるものの、1.50未満の値とするのがより好ましい。この理由は、屈折率が1.50を超えると、高屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する場合があるためである。したがって、低屈折率膜の屈折率を、より好ましくは1.25~1.45の範囲内の値とすることであり、1.30~1.42の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、低屈折率膜の屈折率が1.25未満となると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合がある。また、低屈折率膜を複数設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率の値を有していれば良く、したがって、その他の低屈折率膜は1.50を超える場合があっても良い。

【0059】また、低屈折率膜を設ける場合、より優れた反射防止効果が得られることから、高屈折率膜との間の屈折率差を0.05以上の値とするのが好ましい。この理由は、低屈折率膜と、高屈折率膜との間の屈折率差が0.05未満の値となると、これらの反射防止膜層での相乗効果が得られず、却って反射防止効果が低下する場合があるためである。したがって、低屈折率膜と、高屈折率膜との間の屈折率差を0.10~0.50の範囲内の値とするのがより好ましく、0.15~0.50の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0060】(4) 厚さ

まず、高屈折率膜の厚さは特に制限されるものではないが、例えば、50~30,000nmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、高屈折率膜の厚さが50nm未満となると、低屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果や基材に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、厚さが30,000nmを超えると、光干渉が生じて逆に反射防止効果が低下する場合があるためである。したがって、高屈折率膜の厚さを50~1,000nmの範囲内の値とするのがより好ましく、60~500nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。また、より高い反射防止性を得るために、高屈折率膜を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計した厚さを50~30,000nmの範囲内の値とすれば良い。なお、高屈折率膜と基材との間にハードコート層を設ける場合には、高屈折率膜の厚さを50~300nmの範囲内の値とすることができる。

【0061】また、低屈折率膜の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば、50~3,000nmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、低屈折率膜の厚さが50nm未満となると、下地としての高屈折率膜に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、厚さが3,000nmを超えると、光干渉が生じて反射防止効果が低下する場合があるためである。した

がって、低屈折率膜の厚さを50~250nmの範囲内の値とするのがより好ましく、60~200nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。なお、より高い反射防止性を得るために、低屈折率膜を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計した厚さを50~300nmの範囲内の値とすれば良い。

【0062】(5) 基材

次に、高屈折率膜、あるいは必要に応じてハードコート層等を設けるための基材について説明する。かかる高屈折率膜等を設ける基材の種類は特に制限されるものではないが、例えば、ガラス、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、トリアセチルアセテート樹脂(TAC)、ノルボルネン系樹脂等からなる基材を挙げることができる。これらの基材を含む反射防止用積層体とすることにより、カメラのレンズ部、テレビ(CRT)の画面表示部、あるいは液晶表示装置におけるカラーフィルター等の広範な反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果を得ることができる。なお、本発明においては、高屈折率膜等を設ける際に、熱硬化でなく、光硬化反応を利用しているため、耐熱性に比較的乏しい基材を使用できる。よって、基材として、例えば、アクリル系樹脂やトリアセチルアセテート樹脂(TAC)等を用いた場合に、その効果を顕著に発揮することができる。

【0063】(6) 形成方法1

①塗布

高屈折率膜用硬化性組成物や低屈折率膜用硬化性組成物からそれぞれ高屈折率膜や低屈折率膜を形成する場合、これらを基材(適用部材)に対して塗布(コーティング)することが好ましい。このようなコーティング方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。

【0064】②高屈折率膜

また、第2の実施形態の反射防止用積層体を形成するにあたり、高屈折率膜については、高屈折率膜用硬化性組成物を光硬化して形成することになる。この場合、紫外線照射装置(メタルハライドランプ等)を用い、0.001~10J/cm²の光照射条件とすることが好ましい。この理由は、このような照射条件であれば、十分硬化した高屈折率膜が得られる一方、製造時間が過度に長くなることが無いためである。したがって、光照射条件を、0.01~5J/cm²とすることがより好ましく、0.1~3J/cm²とすることがさらに好ましい。

【0065】③低屈折率膜

また、第2の実施形態の反射防止用積層体を形成するにあたり、低屈折率膜については、低屈折率膜用硬化性組

成物を、高屈折率膜上で、熱硬化して形成することになる。この場合、30～120℃で、1～180分間加熱するのが好ましい。この理由は、このような加熱条件であれば、基材や形成される反射防止膜を損傷することなく、より効率的に反射防止性に優れた反射防止用積層体を得ることができるためである。したがって、加熱条件としては、50～100℃で、2～120分間加熱するのがより好ましく、60～90℃で、5～60分間加熱するのがさらに好ましい。

【0066】

(A)：アンチモンドープした酸化錫微粒子（平均粒子径20nm、以下、ATO微粒子） 35重量部

(B)：デンカブチラール#2000-L（電気化学工業（株）製、ポリビニルブチラール樹脂、平均重合度約300、一分子中のポリビニルアルコール単位21重量%以上、ガラス転移温度71℃） 15重量部

(G1)：メチルイソブチルケトン（以下、MIBKと略記する。）

60重量部

(G2)：t-ブタノール

40重量部

【0068】次いで、容器内を攪拌しながら、以下の構成成分(C)および(D)を添加し、さらに60分間攪拌して、粘度10mPa・s（測定温度25℃）、固形※

(C)：ニカラックMX302（三和ケミカル（株）製、メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール（C₁～C₁₂）縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物） 45重量部

(D)：イルガキュア907（チバスペシャルティケミカルズ（株）製、光ラジカル開始剤） 5重量部

【0069】次いで、得られた高屈折率膜用硬化性組成物（Aタイプ）200重量部を攪拌機付容器内に仕込み、攪拌しながらt-ブタノール420重量部と、MIBK630重量部とをさらに仕込んだ後、10分間攪拌して、粘度2mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度8.0重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（低濃度品：Bタイプ）を得た。

【0070】(2) 高屈折率膜用硬化性組成物の保存安定性評価

得られた高屈折率膜用硬化性組成物（AおよびBタイプ）の保存安定性を、それぞれ以下の基準で評価した。得られた結果を表1に示す。

○：高屈折率膜用硬化性組成物を、室温で、30日間静置した後でも、金属酸化物粒子の沈降が観察されず、また、メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）、光照射条件0.5J/cm²で光硬化することができる。

△：高屈折率膜用硬化性組成物を、室温で、30日間静置した後、金属酸化物粒子のわずかな沈降が観察されるが、上記照射条件で光硬化することができる。

×：高屈折率膜用硬化性組成物を、室温で、30日間静置した後、金属酸化物粒子の顕著な沈降が観察される。あるいは、上記照射条件で光硬化することができない。

【0071】(3) 高屈折率膜用硬化性組成物の塗布性

*【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重量部を意味している。

【0067】[実施例1]

(1) 高屈折率膜用硬化性組成物の調製

攪拌機付きの容器内に、以下の構成成分(A)、

(B)、(G1)および(G2)を収容した後、均一に混合分散して、溶剤分散型ATO微粒子（固形分濃度3

*10 3重量%）150重量部を調製した。

※分濃度50重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（高濃度品：Aタイプ）を得た。

評価

得られた高屈折率膜用硬化性組成物（AおよびBタイプ）の塗布性を、それぞれ目視により、以下の基準で評価した。得られた結果を表1に示す。

○：高屈折率膜用硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ（#3）を用いて、均一な厚さに塗工することができる。

△：高屈折率膜用硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ（#3）を用いて、ほぼ均一な厚さに塗工することができる。

×：高屈折率膜用硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ（#3）を用いて、均一な厚さに塗工することができない。

【0072】(4) 高屈折率膜用硬化性組成物の屈折率測定

得られた高屈折率膜用硬化性組成物（Bタイプ）を、スピコータ（回転数1,000rpm×20秒間）を用いて、シリコンウエファ上に塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。次いで、上記メタルハライドランプを用いて、0.5J/cm²の光照射条件で塗膜を光硬化させ、0.3μmの厚さの高屈折率膜を形成した。得られた高屈折率膜におけるNa-D線の屈折率を、測定温度25℃の条件で、分光エリプソメーターを用いて測定した。得られた結果を表1に示す。なお、A

タイプの組成物の屈折率は、同組成のBタイプの屈折率と同じとした。

【0073】(5) 低屈折率膜用硬化性組成物の調製
内容積1.5Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレープ内を窒素ガスで十分に置換した後、酢酸エチル500gと、エチルビニルエーテル(EVE)57.2gと、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)10.2gおよび過酸化ラウロイル3gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いで、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)146gを仕込み、昇温を開始した。オートクレープ内の温度が60℃に達した時点での圧力は、 5.2×10^5 Paを示した。その後、60℃で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 1.5×10^5 Paに低下した時点でオートクレープを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応ガスモノマーを放出し、オートクレープを開放して固形分濃度が28.1重量%であるポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノールに投入し、ポリマーを析出させた後、さらにポリマーをメタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行い193gの水酸基を有する含フッ素共重合体を得た。

【0074】得られた水酸基を有する含フッ素共重合体について、固有粘度(N,N-ジメチルアセトアミド溶剤使用、測定温度25℃)が0.26dl/gであり、ガラス転移温度(DSC測定、昇温速度5℃/分、窒素気流中)が20℃であり、フッ素含量(アリザリンコンプレクソン法)が53.4重量%であり、水酸基価(無水酢酸を用いたアセチル価法)が27.1mg KOH/gであることを確認した。

【0075】次いで、攪拌機付の容器内に、水酸基を有する含フッ素共重合体100重量部と、サイメル303(三井サイテック(株)製、アルコキシ化メチルメラミン化合物)10重量部と、MIBK900重量部とをそれぞれ添加し、攪拌しながら、100℃、5時間の条件で、水酸基を有する含フッ素共重合体とサイメル303とを反応させた。次いで、熱酸発生剤として、キャタリスト4050(三井サイテック(株)製、固形分濃度32%)2重量部をさらに添加し、10分間攪拌して、粘度2mPa·s(測定温度25℃)の低屈折率膜用硬化性組成物を得た。

【0076】なお、得られた低屈折率膜用硬化性組成物の屈折率を、高屈折率膜用硬化性組成物と同様に測定した。すなわち、低屈折率膜用硬化性組成物を、スピコンータ(回転数1,000rpm×20秒間)を用いて、シリコンウエファ上に塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。次いで、上記メタルハライドランプを用いて、 0.5 J/cm^2 の光照射条件で塗膜を光硬化させ、0.3μmの厚さの低屈折率膜を形成した。得られた低屈折率膜におけるNa-D線の屈折率を、測定温

度25℃の条件で、分光エリブソメーターを用いて測定した。得られた結果を表1に示す。

【0077】(6) 反射防止用積層体の形成

得られた高屈折率膜用硬化性組成物(Aタイプ)を、ワイヤーバーコータ(#12)を用いて、ポリメタクリルスチレン板(厚さ2mm、三菱ガス化学(株)製)上に塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。次いで、上記メタルハライドランプを用いて、 0.5 J/cm^2 の光照射条件で塗膜を光硬化させ、5μmの厚さの高屈折率膜(Aタイプ)を形成した。また、得られた高屈折率膜用硬化性組成物(Bタイプ)を、ワイヤーバーコータ(#3)を用いて、ポリメタクリルスチレン板上に塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。次いで、上記メタルハライドランプを用いて、 0.5 J/cm^2 の光照射条件で塗膜を光硬化させ、0.3μmの厚さの高屈折率膜(Bタイプ)を形成した。

【0078】次いで、低屈折率膜用硬化性組成物を、それぞれの高屈折率膜(AおよびBタイプ)上に、ワイヤーバーコータ(#3)を用いて塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。次いで、オープンを用いて85℃、60分の条件で加熱し、基板上の高屈折率膜(Aタイプ)上に、厚さ110nmの低屈折率膜を硬化形成した場合を、反射防止用積層体(Iタイプ)とし、基板上の高屈折率膜(Bタイプ)上に、厚さ110nmの低屈折率膜を硬化形成した場合を、反射防止用積層体(IIタイプ)とした。すなわち、高屈折率膜用硬化性組成物をハードコートとして使用する反射防止用積層体がIタイプであり、高屈折率膜用硬化性組成物を光学薄膜として使用する反射防止用積層体がIIタイプである。

【0079】(7) 反射防止用積層体の評価

得られた反射防止用積層体(IおよびIIタイプ)における反射防止性、透明性、濁度(Haze値)および硬度を下記に示す測定法に拠り測定した。また、併せて、反射防止膜と基材との間の密着性を以下の基準で評価した。

【0080】①反射防止性

得られた反射防止用積層体(IおよびIIタイプ)における反射防止性を分光反射率測定装置(大型試料室積分球付属装置150-09090を組み込んだ磁気分光光度計U-3410、日立製作所(株)製)により、波長340~700nmの範囲で反射率を測定して評価した。すなわち、アルミの蒸着膜における反射率を基準(100%)として、各波長における反射防止用積層体(反射防止膜)の反射率を測定し、そのうち波長550nmにおける光の反射率から以下の基準で反射防止性を評価した。結果を表1に示す。

◎：反射率が1%以下の値である。

○：反射率が2%以下の値である。

△：反射率が3%以下の値である。

×：反射率が3%を超える値である。

【0081】②透明性

得られた反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）における波長550nmの光透過率（T%）を、分光光度計を用いて測定し、得られた光透過率から以下の基準で透明性を評価した。得られた結果を表1に示す。

○：光透過率が95%以上の値である。

△：光透過率が80～95%未満の値である。

×：光透過率が80%未満の値である。

【0082】③濁度

得られた反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）における濁度（Haze値）を、Haze計を用いて測定した。得られた結果を表1に示す。

【0083】④硬度

基材の柔らかさが影響しないように、ポリメタクリルスチレン板の代わりに、硬度の値が高い石英板を用いて、下側から高屈折率膜および低屈折率膜を順次に積層して、硬度測定用の反射防止用積層体を作成した。得られた反射防止用積層体における鉛筆硬度をJIS K5400に準拠して測定した。また、鉛筆硬度の判定は、傷の発生の有無を目視で観察することにより行った。得られた結果を表1に示す。

【0084】⑤密着性

得られた反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）の表面をペーパー（キムワイプ、クレシア（株）製）により、荷重1kg/cm²の条件でこすり、反射防止膜の耐擦傷性を以下の基準で評価した。得られた結果を表1に示す。

◎：1,000回往復の条件でこすった場合でも、反射防止膜上の傷の発生や、反射防止膜の剥離が観察されない。

○：1,000回往復の条件でこすった場合、反射防止膜上に微細な傷が観察されるが、反射防止膜の剥離は観察されない。あるいは、200回往復の条件でこすった場合でも、反射防止膜上の傷の発生や、反射防止膜の剥離が観察されない。

△：200回往復の条件でこすった場合、反射防止膜上に微細な傷が観察されるが、反射防止膜の剥離は観察されない。

×：200回往復の条件でこすった場合、反射防止膜の剥離が観察される。

【0085】

【表1】

		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5	
高屈折率膜用 硬化性組成物		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
組 成	ATO微粒子 (20nm)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	PVB #2000-L	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	ニカラックMX-302	45	45	30	30	30	30	30	30	45	45
	DPHA			15	15	15	15	15	15		
	イルガキュア907	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	キャタリスト4050					6.25	6.25	6.25	6.25		
	IBC F							3	3		
	MIBK	60	690	60	690	58.7	701	60.5	722		
	t-ブタノール	40	460	40	460	39.1	468	40.3	481	100	1150
溶 液	固形分 (wt%)	50	8.0	50	8.0	50	8.0	50	8.0	50	8.0
	粘度 (mPa·s)	10	2	10	2	10	2	10	2	15	3
材 料 評 価	保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	膜厚 (μm)	5	0.3	5	0.3	5	0.3	5	0.3	5	0.3
積層体タイプ		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
積 層 体 評 価	高屈折率膜 n_d	1.59	1.59	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	低屈折率膜 n_d	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
	反射防止性	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	濁度 (%)	0.8	0.3	0.7	0.3	0.8	0.3	0.8	0.3	0.8	0.3
	硬度	2H	H	3H	H	3H	H	3H	2H	2H	H
	密着性	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	△	△

*ATO微粒子：アンチモンドープ酸化錫微粒子

*PVB #2000-L：ポリビニルブチラル樹脂（電気化学工業㈱製）

*ニカラックMX-302：メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール（ $C_1 \sim C_{12}$ ）縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物（三和ケミカル㈱製）

*DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

*イルガキュア907：光ラジカル開始剤（チバスペシャルティケミカルズ㈱製）

*キャタリスト4050：熱酸発生剤（三井サイテック㈱製）

*IBC F：光酸発生剤（三和ケミカル㈱製）

【0086】〔実施例2〕実施例2では、アクリレート化合物であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬（株）製、多官能アクリレート、以下、DPHAと略記する。）の添加効果を検討した。すなわち、攪拌機付きの容器内に、実施例1と同様に調製した溶剤分散型ATO微粒子150重量部を収容し、容器内を攪拌しながらニカラックMX30230重量部と、DPHA15重量部と、イルガキュア9075重量部とを順次添加し、60分間攪拌して、粘度10mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度50重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（高濃度品：Aタイプ）を得た。

【0087】次いで、得られた高屈折率膜用硬化性組成物（Aタイプ）200重量部を攪拌機付容器内に仕込み、攪拌しながらt-ブタノール420重量部と、MIBK630重量部とをさらに仕込んだ後、10分間攪拌して、粘度2mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度8.0重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（低濃度品：Bタイプ）を得た。

【0088】次いで、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物（AおよびBタイプ）につき、実施例1と同様に、保存安定性等の評価を行った。また、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物から反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）を形成し、反射防止性等を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0089】〔実施例3〕実施例3では、熱酸発生剤として、キャタリスト4050の添加効果を検討した。すなわち、攪拌機付きの容器内で、以下の構成成分を均一に混合分散して、溶剤分散型ATO微粒子（固形分濃度33.8重量%）147.8重量部を調製した。

ATO微粒子 35重量部

デンカブチラル#2000-L 15重量部

MIBK 58.7重量部

t-ブタノール 39.1重量部

次いで、容器内を攪拌しながらニカラックMX30230重量部と、DPHA15重量部と、イルガキュア9075重量部と、キャタリスト40506.25重

量部（固形分3重量部）とを順次添加し、60分間攪拌して、粘度10mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度50重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（高濃度品：Aタイプ）を得た。

【0090】次いで、得られた高屈折率膜用硬化性組成物（Aタイプ）204重量部を攪拌機付容器内に仕込み、攪拌しながらt-ブタノール428.9重量部（合計量468重量部）と、MIBK642.3重量部（合計量701重量部）とをさらに仕込んだ後、10分間攪拌して、粘度2mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度8.0重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（低濃度品：Bタイプ）を得た。次いで、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物（AおよびBタイプ）につき、実施例1と同様に、保存安定性等の評価を行った。また、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物から反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）を形成し、反射防止性等を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0091】【実施例4】実施例4では、光酸発生剤として、IBC F（三和ケミカル（株）製）の添加効果を検討した。すなわち、攪拌機付きの容器内に、MIBKを60.5重量部とし、t-ブタノールを40.3重量部とした以外は実施例3と同様にして、溶剤分散型ATO微粒子150.8重量部を収容した。次いで、容器内を攪拌しながらニカラックMX302 30重量部と、DPHA15重量部と、イルガキュア907 5重量部と、キャタリスト4050 6.25重量部と、IBC F 3重量部とを順次添加し、60分間攪拌して、粘度10mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度50重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（高濃度品：Aタイプ）を得た。

【0092】次いで、得られた高屈折率膜用硬化性組成物（Aタイプ）210重量部を攪拌機付容器内に仕込み、攪拌しながらt-ブタノール440.7重量部（合計量481重量部）と、MIBK661.5重量部（合計量722.0重量部）とをさらに仕込んだ後、10分間攪拌して、粘度2mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度8.0重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（低

濃度品：Bタイプ）を得た。次いで、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物（AおよびBタイプ）につき、実施例1と同様に、保存安定性等の評価を行った。また、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物から反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）を形成し、反射防止性等を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0093】【実施例5】実施例5では、有機溶剤の種類の影響を検討した。すなわち、有機溶剤として、表1に示すようにt-ブタノールのみを用いる以外は、実施例1と同様にして高屈折率膜用硬化性組成物（AおよびBタイプ）を調製した。次いで、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物（AおよびBタイプ）につき、実施例1と同様に、保存安定性等の評価を行った。また、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物から反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）を形成し、反射防止性等を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0094】【比較例1】比較例1では、ATO粒子の平均粒子径の影響を検討した。すなわち、金属酸化物粒子として、平均粒子径が200nmのアンチモンをドーブした酸化錫粒子を用いたほかは、実施例1と同様にして高屈折率膜用硬化性組成物（CおよびDタイプ）を調製した。すなわち、Cタイプが高濃度品であり、Dタイプが低濃度品である。次いで、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物（CおよびDタイプ）につき、実施例1と同様に、保存安定性等の評価を行った。また、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物から反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）を形成し、反射防止性等を評価した。すなわち、オープンを用いて85℃、60分の条件で加熱し、基板上の高屈折率膜（Cタイプ）上に、厚さ110nmの低屈折率膜を形成した場合を、反射防止用積層体（Iタイプ）とし、基板上の高屈折率膜（Dタイプ）上に、厚さ110nmの低屈折率膜を形成した場合を、反射防止用積層体（IIタイプ）とした。それぞれ得られた結果を表2に示す。

【0095】

【表2】

		比較例 1		比較例 2		比較例 3	
高屈折率膜用 硬化性組成物		C	D	C	D	C	D
組 成	ATO 微粒子 (20nm)			35	35	35	35
	ATO 微粒子 (200nm)	35	35				
	PVB #2000-L	15	15			15	15
	ニカラック MX-302	45	45	60	60		
	DPHA					45	45
	イルガキュア 907	5	5	5	5	5	5
	MIBK	60	690	60	690	60	690
	t-ブタノール	40	460	40	460	39.1	468
溶 液	固形分 (wt%)	50	8.0	50	8.0	50	8.0
	粘度 (mPa・s)	10	2	10	2	10	2
材 料 評 価	保存安定性	×	×	○	△	○	○
	塗布性	△	×	○	△	○	○
	膜厚 (μm)	5	0.3	5	0.3	5	0.3
積層体タイプ		I	II	I	II	I	II
積 層 体 評 価	高屈折率膜 n_d	1.58	1.58	1.59	1.59	1.58	1.58
	低屈折率膜 n_d	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
	反射防止性	×	×	△	△	○	◎
	透明性	×	△	×	△	○	○
	濁度 (%)	10	2.0	0.8	0.3	0.8	0.3
	硬度	2H	H	2H	H	3H	H
	密着性	△	△	×	×	×	×

*ATO微粒子：アンチモンドープ酸化錫微粒子

*PVB#2000-L：ポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業㈱製）

*ニカラックMX-302：メラミン・ホルムアルデヒド・アルキルモノアルコール（ $C_1 \sim C_{12}$ ）縮合物と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの縮合物（三和ケミカル㈱製）

*DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

*イルガキュア907：光ラジカル開始剤（チバスペシヤルティケミカルズ㈱製）

【0096】[比較例2] 比較例2では、水酸基含有重合体の影響を検討した。すなわち、水酸基含有重合体を使用することなく、攪拌機付きの容器内に、ATO微粒子（20nm）35重量部と、メチルイソブチルケトン60重量部と、t-ブタノール40重量部とからなる溶剤分散型ATO微粒子（固形分濃度26重量%）135重量部を収容し、容器内を攪拌しながらニカラックMX302 60重量部と、イルガキュア907 5重量部とを順次添加し、60分間攪拌して、粘度10mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度50重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（高濃度品：Cタイプ）を得た。

【0097】次いで、得られた高屈折率膜用硬化性組成物（Cタイプ）200重量部を攪拌機付容器内に仕込み、攪拌しながらt-ブタノール420重量部（合計量460重量部）と、MIBK630重量部（合計量690重量部）とをさらに仕込んだ後、10分間攪拌して、粘度2mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度8.0重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（低濃度品：Dタイプ）を得た。次いで、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物（CおよびDタイプ）につき、実施例1と同様

に、保存安定性等の評価を行った。また、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物から反射防止用積層体（IおよびIIタイプ）を形成し、反射防止性等を評価した。得られた結果を表2に示す。

【0098】[比較例3] 比較例3では、併有化合物の影響を検討した。すなわち、併有化合物を添加することなく、攪拌機付きの容器内に、ATO微粒子（20nm）35重量部と、デンカブチラール#2000-L 15重量部と、MIBK60重量部と、t-ブチルアルコール40重量部とからなる溶剤分散型ATO微粒子（固形分濃度33重量%）150重量部を収容した。次いで、容器内を攪拌しながらDPHA 45重量部と、イルガキュア907 5重量部とを順次添加し、60分間攪拌して、粘度10mPa・s（測定温度25℃）、固形分濃度50重量%の高屈折率膜用硬化性組成物（高濃度品：Cタイプ）を得た。

【0099】次いで、得られた高屈折率膜用硬化性組成物（Cタイプ）200重量部を攪拌機付容器内に仕込み、攪拌しながらt-ブタノール428.9重量部（合計量468重量部）と、MIBK630重量部（合計量

690重量部)とをさらに仕込んだ後、10分間攪拌して、粘度 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (測定温度 25°C)、固形分濃度8.0重量%の高屈折率膜用硬化性組成物(低濃度品:Dタイプ)を得た。次いで、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物(CおよびDタイプ)につき、実施例1と同様に、保存安定性等の評価を行った。また、それぞれの高屈折率膜用硬化性組成物から反射防止用積層体(IおよびIIタイプ)を形成し、反射防止性等を評価した。得られた結果を表2に示す。

【0100】

【発明の効果】本発明の高屈折率膜用硬化性組成物によれば、光硬化反応を利用できるようになり、高屈折率膜を、迅速かつ、非加熱で形成できるようになった。したがって、従来、熱劣化しやすい基材に対しても、高屈折率膜を容易に形成することができるようになった。また、本発明の高屈折率膜用硬化性組成物によれば、硬化後に所定の屈折率を有しているため、低屈折率膜と組み合わせた場合に、優れた反射防止性が得られるようになった。また、本発明の高屈折率膜によれば、特定の構成成分から構成されるとともに、特定の屈折率を有しており、低屈折率膜と組み合わせた場合に、優れた反射防止性が得られ、強固な密着力が得られるようになった。さらに、本発明の反射防止用積層体によれば、特定の構成成分からなる高屈折率膜と、特定の構成成分からなる低*

*屈折率膜とを組み合わせしており、優れた反射防止性が得られるとともに、高屈折率膜と、低屈折率膜との間で、強固な密着力が得られるようになった。

【0101】なお、本発明の反射防止用積層体によれば、高屈折率膜の形成に光硬化反応を用いているため、低屈折率膜を熱硬化したとしても、全体として熱処理条件が緩和されているという特徴がある。したがって、従来、高屈折率膜および低屈折率膜の形成をいずれも熱硬化した場合と比較して、耐熱性に比較的乏しい基材、例えば、アクリル系樹脂やトリアセチルアセテート樹脂(TAC)等の基材を用いた場合にも、これらの基材に対する熱劣化を低減できるという効果も得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

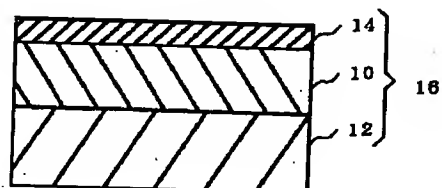
【図1】本発明の反射防止用積層体の断面を示す図である(その1)。

【図2】本発明の反射防止用積層体の断面を示す図である(その2)。

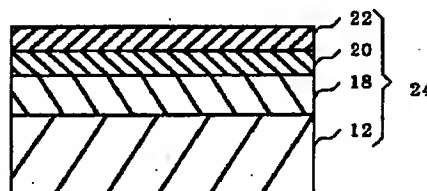
【符号の説明】

- 10、20 高屈折率膜
- 12 基材
- 14、22 低屈折率膜
- 16、24 反射防止用積層体
- 18 ハードコート層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C08F 2/50		C08F 2/50	
291/08		291/08	
C08J 7/18	CEY	C08J 7/18	CEY
G02B 1/11		C08L 33:06	
// C08L 33:06		G02B 1/10	A

(72)発明者 西川 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2K009 AA05 AA15 BB13 CC03 CC21
CC24 CC26 DD02 DD05 DD06
4F073 AA32 BA03 BA06 BA18 BA23
BA26 BB01 CA41 CA45 CA53
FA03
4F100 AK17B AK21A AK23A AK25A
AL05A AL05B BA01 BA02
BA26 CA02B CA30A DE01A
EJ08A EJ08B EJ42B EJ54
JB12A JB12B JK06 JL11
JM02A JN06A JN18A JN18B
YY00A YY00B
4J011 CA01 CA08 CC10 PA07 PA25
PA27 PA63 PA67 PA69 PA85
PB40 PC02 SA04 SA06 SA25
SA26 SA27 SA34 SA54 SA61
SA62 SA63 SA64 SA82 SA83
SA84 SA87 UA01 UA04 UA06
VA01 WA02
4J026 AA28 AA44 AA45 AB01 AB22
AC09 AC36 BA26 BA50 DB06
DB36 GA06 GA07 GA08